

Über die Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT) und ihre Anwendung auf alkaliionenleitende Borat- und Calciumphosphatgläser

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

B. Sc. David Thomas Stefan Budina

aus Neustadt am Rübenberge

Marburg, 2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Februar 2012 bis November 2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim

Einreichungsdatum: 29.11.2017

Tag der Disputation: 11.04.2018

Hochschulkennziffer: 1180

Always look on the bright side of life...
(Eric Idle, Monty Python)

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel dafür danken, dass er mir die Fast-Track-Promotion in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat und diese durch fachliche Diskussionen und finanziell stets unterstützte.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim, der sich bereit erklärt hat, dass Zweitgutachten anzufertigen.

Ich danke herzlich Anneli Hein, Julia Zakel und Johannes Martin für ihre Beiträge bei der Glassynthese und -präparation und insbesondere dafür, dass sie meine Proben mittels ToF-SIMS gemessen haben. Ohne euren steten Einsatz, dieses zickige Großgerät am Laufen zu halten, wäre ein wesentlicher Teil meiner Doktorarbeit nicht umsetzbar gewesen. Martin Schäfer danke ich die fachliche Hilfe gerade in Hinblick auf die numerische Simulation der Elektrodifusionsprofile.

Weiterhin möchte ich mich bei Norbert Frommknecht von der Elektronikwerkstatt und Karl Keitzel von der Feinmechanikwerkstatt dafür bedanken, dass sie mir bei der Lösung von komplexen messtechnischen Herausforderungen zügig, fachlich kompetent und kreativ zur Seite gestanden haben.

Ich danke auch meinen Büro- und Labormitbewohnern Anneli, Johannes und Stephan Schuld sowie Martin für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre - es war eine sehr schöne Zeit mit euch. Letzteren beiden möchte ich auch besonders für die technische Unterstützung zu Beginn meiner Promotion danken. Nicht zu vergessen ist Elke Waschk, die mir stets beistand, um administrative Probleme aus dem Weg zu räumen.

Zuletzt möchte ich neben Elke auch Julia Rybka und Benjamin Klee für die schönen Mittagspausen danken. Außerdem danke ich Felix Schneider, Lars Selter, Till Uhlmann und der inzwischen räumlich extrem getrennten Marburger WG (Martin, Nicole, Martin und Sven) für die Brettspielabende. Eure aufmunternde Unterstützung war sehr wertvoll, wenn die Dinge mal wieder nicht so liefen, wie ich mir erhoffte.

Kurzzusammenfassung

Diese Doktorarbeit konzentriert sich auf die neuartige Methode namens Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT). Die Methode wurde technisch weiterentwickelt und ihr Potential und ihre Fehlergrenzen diskutiert.

Die Methode nutzt einen thermionischen Emitter, um einen Alkaliionenstrahl mit definierter, niedriger kinetischer Energie zu erzeugen. Dieser Strahl lädt die Oberfläche eines Festkörperelektrolyten (z.B. ein ionenleitendes Glas) im Hochvakuum auf. Es fließt ein Neutralisationsstrom abhängig von der Beschleunigungsspannung. Dies führt zu einer linearen Strom-Spannungs-Kennlinie, aus der die temperaturabhängige Gleichstromleitfähigkeit des Materials gewonnen werden kann. Typischerweise schneidet die Kennlinie die Spannungsachse nicht bei 0 V, sondern im Bereich von +1 V bis +4 V. Dieses Phänomen wird als Spannungsoffset bezeichnet.

Diese Arbeit behandelt drei Schwerpunkte von BIIT: Zunächst wurde die Messung von Leitfähigkeiten optimiert. Ein Hochtemperatur-Probenhalter wurde entwickelt, welcher das zugängliche Messfenster für BIIT auf Temperaturen bis zu 260 °C (533 K) erweitert. Indem der Potentialunterschied zwischen Probenvorderseite und -rückseite auf Werte bis 100 mV reduziert wurde, wurden Leitfähigkeiten bis maximal $2 \cdot 10^{-10}$ S/cm messbar. Die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessung wurde überprüft und die experimentellen Abweichungen zwischen BIIT und Impedanzspektroskopie diskutiert. Um den Aufladeprozess bei BIIT zu untersuchen, wurde ein experimentelles Modellsystem entwickelt, welches aus einer Metallelektrode in Reihe mit einem ohmschen Widerstand besteht.

Als zweiter Schwerpunkt wurde der Spannungsoffset genauer untersucht. Hierzu wurden Metallelektroden (Pt, Au, Cu, Ag) mit K^+ , Rb^+ und Cs^+ beschossen. Der Spannungsoffset wurde abhängig von Elektrodenmaterial und Beschusszeit bzw. abgeschiedener Ladung analysiert. Unabhängig vom Elektrodenmaterial stieg der Offset zügig mit der Zeit an und wurde nach einer Verschiebung von etwa 1.7 V konstant. Durch Verwendung einer Referenzelektrode konnte gezeigt werden, dass die Verschiebung mit dem Beschuss der Elektrode zusammenhängt. Die Beobachtungen zum Spannungsoffset am Experimentbeginn waren nicht eindeutig: Entweder hängt dieser nicht vom Elektrodenmaterial

ab, oder er sinkt wenn die elektronische Austrittsarbeit des Materials steigt. Basierend auf der Elektronenemission wurde ein theoretisches Modell für BIIT entwickelt, um hiermit Phänomene wie den Spannungsoffset zu erklären. Bei dem Offset könnte es sich um die Volta-Spannung (bzw. Kontaktpotential) oder eine elektromotorische Kraft handeln.

Als dritter Schwerpunkt wurde die BIIT-Methode genutzt, um Konzentrationsprofile in Gläsern zu erzeugen. Wenn das Glas mit einem fremden Alkaliion beschossen wird, so ersetzt dieses das native Alkaliion, welches zu Beginn des Experiments im Glas vorlag. Dies führt zu einer typischerweise 150 nm tiefen Verdrängungszone, in welcher bsi zu 80% des nativen Ions ersetzt wurden. Die erzeugten Profile werden mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) gemessen und anschließend auf Basis der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung (NPP) numerisch modelliert. Der erhaltene NPP-Diffusionskoeffizient eines der beiden Alkaliionen erscheint hierbei systematisch als konstant, während der andere stark von der lokalen Zusammensetzung abhängt.

Es wurden die Calciumphosphatgläser Ca30-K und Ca30-Rb ($0.25 \text{ M}_2\text{O} \cdot 0.30 \text{ CaO} \cdot 0.45 \text{ P}_2\text{O}_5$ mit $\text{M} = \text{K, Rb}$) und das Mischalkali-Boratglas 16Na04Rb80B ($0.16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.04 \text{ Rb}_2\text{O} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3$) untersucht.

Durch ein Vergleichsexperiment Rb@Ca30-K vs. K@Ca30-Rb konnte gezeigt werden, dass in beiden Fällen der Diffusionskoeffizient von Rubidium konstant erscheint. Die Konstanz ist somit nicht eine Eigenschaft des Bombarder-Ions. Daher wurde die physikalische Natur des NPP-Diffusionskoeffizienten untersucht und diskutiert. Durch Analyse des NPP-Modells wurde klar, dass das Modell sehr empfindlich auf das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten reagiert, aber unempfindlich auf deren absolute Höhe. Prinzipiell wäre es somit möglich, dass die Konzentrationsabhängigkeit des zweiten Diffusionskoeffizienten übersehen wird.

Die Alkaliboratgläser wurden mit Rb^+ beschossen und so erstmals temperaturabhängige NPP-Diffusionskoeffizienten gewonnen. Diese wurden mit Literaturwerten aus Impedanzspektroskopie und Radiotracer-Diffusion (RTD) verglichen, welche aus Studien zum Mischalkaliefekt in diesem Glassystem bekannt sind.

Die Unsicherheit, die sich aus der Umrechnung der SIMS-Daten in Konzentrationsprofile ergibt, wird quantitativ bestimmt. Außerdem werden die Ergebnisse der BIIT-NPP-Methode ausführlich auf ihre Selbstkonsistenz überprüft, z.B. ob die Diffusionskoeffizienten Arrhenius-Verhalten zeigen oder ob die laut Neutralisationsstrom eingebrachte Ladungsmenge mit der im Konzentrationsprofil gefundenen Ladungsmenge übereinstimmt.

Abstract

This thesis focuses on a new method called Bombardment Induced Iontransport (BIIT). The method is being improved and its potential and error margins are analyzed.

The method uses a thermionic emitter to generate an alkali ion beam of controlled, low kinetic energy. This beam charges the surface of a solid state electrolyte such as an ion-conducting glass in high vacuum. Depending on the acceleration voltage, a neutralization current will flow. This results in a linear current-voltage curve, which yields the temperature dependent dc-conductivity of the material. Typically, this curve does not cross the voltage axis at 0 V, but at values between +1 V and +4 V. This phenomenon is referred to as voltage offset.

This thesis deals with three key aspects of BIIT: First of all, the measurement of conductivities was optimized. A high temperature sample holder was developed to increase the accessible measurement window to temperatures up to 260 °C (533 K). By reducing the voltage difference between sample surface and backside to values of down to 100 mV, conductivities of up to $2 \cdot 10^{-10}$ S/cm were measured. The reproducibility of conductivity measurements was verified and the experimental deviations between BIIT and impedance spectroscopy were discussed. In order to examine the charging process in BIIT, an experimental model system was developed, which consists of a metal electrode in series with an ohmic resistor.

As second key aspect, the voltage offset was surveyed. Different metal electrodes (Pt, Au, Cu, Ag) were bombarded with K^+ , Rb^+ and Cs^+ . The voltage offset was analyzed as a function of electrode material and of time or deposited charge. Independently of the material, the voltage offset rapidly increased with time and became constant after a shift of roughly 1.7 V. By using a reference electrode, it was shown that this shift occurs due to the bombardment. The observations for the voltage offset at the beginning of the experiment were ambiguous: Either it does not depend on the electrode material, or it decreases as the electronic work function of the material increases. Based on electron emission, a theoretical model for BIIT was developed, in order to explain phenomena such as the voltage offset. The voltage offset might be the Volta potential difference (or contact potential) or an electromotive force.

As third key aspect, the BIIT method was used to create concentration profiles in glasses. By bombarding the glass with a foreign alkali ion, this ion will replace the native ion, which was present in the glass at the beginning of the experiment. This typically results in a roughly 150 nm deep depletion layer, in which up to 80% of the native ion were substituted. The created concentration profiles were measured using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and numerically modeled using the Nernst-Planck- and Poisson equation. The resulting NPP diffusion coefficient of one of the alkali ions systematically appeared to be constant, whereas the other strongly depends on the local composition.

The calcium phosphate glasses Ca30-K und Ca30-Rb ($0.25 \text{ M}_2\text{O} \cdot 0.30 \text{ CaO} \cdot 0.45 \text{ P}_2\text{O}_5$ mit $\text{M} = \text{K, Rb}$) and the mixed alkali borate glass 16Na04Rb80B ($0.16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.04 \text{ Rb}_2\text{O} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3$) were studied.

In a comparative experiment Rb@Ca30-K vs. K@Ca30-Rb, it has been shown that in both cases the rubidium diffusion coefficient appears constant. Therefore, the constancy does not depend on whether the ion is the bombarder or native. The physical nature of the NPP diffusion coefficient was thus analyzed and discussed. By analyzing the NPP model, it became clear that the model is very sensitive to changes in the ratio of both diffusion coefficients. However, it's not very sensitive to their absolute values. In principle, the concentration dependence of the second diffusion coefficient could be overlooked this way.

The alkali borate glasses were bombarded with Rb^+ , yielding for the first time temperature dependent NPP diffusion coefficients. These were compared to literature values from impedance spectroscopy and radio tracer diffusion (RTD), since those diffusion coefficients are known from studies of the mixed alkali effect in this glass system.

The uncertainty that arises from converting SIMS data into concentration profiles was quantified. Furthermore the results of the BIIT-NPP-method were at length checked for self-consistency, for example whether the diffusion coefficients show Arrhenius behavior or whether the deposited charge resulting from the neutralisation current agrees with the charge found in the SIMS profiles.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	VII
Abstract	IX
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1. Einleitung	1
I. Theoretische Grundlagen	5
2. Ladungstransport innerhalb kondensierter Phasen	7
2.1. Diffusion und das Fick'sche Gesetz	8
2.2. Mikroskopische Betrachtung des Diffusionskoeffizienten	10
2.3. Zur Definition des Diffusionskoeffizienten	12
2.4. Elektromigration	13
2.5. Vergleich der Diffusionskoeffizienten: Haven-Verhältnis	17
3. Ladungstransport über die Vakuumgrenzfläche	19
3.1. Elektronengas in einem Potentialtopf	20
3.2. Galvani-Spannung	21
3.3. Volta-Spannung (Kontaktspannung)	23
3.4. Thermionische Emission	25
3.4.1. Herleitung der Richardson-Dushman-Gleichung	25
3.4.2. Thermionische Emission von Mo^+	29
3.5. Bremsfeld-Messung (Retarding Field Energy Analysis, RFEA)	31
3.6. Raumladungsbegrenzung im Vakuum	36
3.7. Raumladungszonen in kondensierter Phase	40
4. BIIT: Aufladung einer Elektrode mittels Ladungsträgerstrahl	43
4.1. Einfluss des Volumenwiderstands	43

4.2.	Erklärungsmodell für den Spannungsoffset	49
4.2.1.	Grundidee	51
4.2.2.	Transport eines Alkaliatoms zum Detektor	53
4.2.3.	Transport eines Elektrons zum Detektor	54
4.2.4.	Transport eines Ions zum Detektor (BIIT)	56
4.2.5.	Thermodynamische Grenzfälle des Systems	58
4.2.6.	Empirische Formel für den Offset	61
4.3.	Offene Fragestellungen zum Modell	63
5.	Ionentransport durch Gläser	65
5.1.	Glasstruktur und Eigenschaften	65
5.2.	Transportmodelle im Gläsern	69
5.2.1.	Halbleiter- und Metall-Modell	70
5.2.2.	Beschreibung mittels Perkolationstheorie	72
5.2.3.	Dynamic Structure Modell	74
II.	Experimentelle Methoden	77
6.	Messmethoden	79
6.1.	Bombardement Induzierter Ionentransport (BIIT)	79
6.1.1.	Messprinzip	80
6.1.2.	Messaufbau	83
6.1.3.	Messmodi	87
6.1.4.	Glaspräparation	90
6.2.	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	92
6.2.1.	Messprinzip	92
6.2.2.	Aufbau	93
6.2.3.	Poisson-Korrektur	97
6.2.4.	Quantifizierung der Signalintensität	99
6.3.	Nernst-Planck-Poisson-Modell (NPP)	101
6.3.1.	Grundlage	101
6.3.2.	Diskretisierung des mathematischen Problems	103
6.3.3.	Integration des Flusses: Runge-Kutta-Verfahren	106
6.3.4.	Programmablauf	107
6.4.	Vergleichsmethoden	108
6.4.1.	Impedanzspektroskopie (IS)	108

6.4.2. Tracer-Diffusion	110
III. Ergebnisse und Diskussion	113
7. Erweiterung des BIIT-Messfensters	115
7.1. Einleitung	115
7.2. Verbesserte Emitterheizung	120
7.3. Hochtemperatur-Probenhalter	122
7.3.1. Ausgangslage	122
7.3.2. Anforderungen an den Probenhalter	125
7.3.3. Materialwahl und Umsetzung	126
7.4. Transimpedanzverstärker mit Spannungsoffset	131
7.4.1. Grundlegende Idee	131
7.4.2. Proof of Principle Experiment: Cs@Ca30-Na	134
7.4.3. Offene Fragen	140
8. Untersuchung der BIIT-Methode mittels Modellsystem	143
8.1. Hintergrund	143
8.2. Aufbau des Modellsystems	144
8.3. BIIT und die Bremsfeld-Methode	147
8.4. Bremsfeld-Linsensystem	148
8.5. Zielsetzung für das BIIT-Modellsystem	149
8.6. Leitfähigkeitsmessungen am Modellsystem	151
8.6.1. Klassische Bestimmung des Referenzwiderstands	151
8.6.2. BIIT-Messung des Referenzwiderstands	152
8.6.3. Anlegen eines konstanten Rückseitenpotentials	157
8.6.4. Variation des Rückseitenpotentials	158
8.6.5. 100 mV Schritte in Repellerspannung oder Rückseitenpotential	161
8.7. Abhängigkeit des Rückseitenstroms vom angebotenen Blindstrom	161
8.8. Abhängigkeit der Leitfähigkeit und des Offsets vom angebotenen Blindstrom	169
8.9. Strom-Spannungs-Kennlinien bei sehr hohen Leitfähigkeiten	171
8.10. Zusammenfassung	175
8.11. Fehlergrenzen von BIIT	177

9. Experimentelle Beobachtungen zum Spannungsoffset U_{offset}	181
9.1. $\text{Cs}^+/\text{Rb}^+ @ \text{Cr} / \text{Cu} / \text{Au} / \text{Pt}$ -Filme auf D263T-Glas	181
9.2. $\text{K}^+@100 \text{ nm Pt/Au/Cu}$ auf D263T-Glas und $\text{K}^+@ \text{Ag}$	187
9.2.1. Zeitabhängigkeit	195
9.2.2. Anfangsoffsets	196
9.2.3. Aufheizen der Probe	198
9.3. Aufeinanderfolgende Untersuchung zweier Proben mittels Piezo-Motor .	200
9.4. Zusammenfassung der Beobachtungen	205
10. Erklärungsmodell für den Spannungsoffset	209
10.1. Interpretation des Offsets als Elektrodenpotential	210
10.2. Emission von Li^+ : Filamentaufbau	212
10.3. Bremsfeldmessung Li^+	213
10.4. Abhängigkeit des Li^+ -Stroms von der Repellerspannung	217
10.5. Vergleich der Filament-Messungen mit dem BIIT-Modell	220
10.6. Vergleich der Modellsystem-Messungen mit dem BIIT-Modell	224
10.7. Zusammenfassung	226
11. Elektrodifusionsprofile: $\text{Rb}@ \text{Ca30-K}$ vs $\text{K}@ \text{Ca30-Rb}$	231
11.1. Fragestellung	231
11.2. Experimentelle Bedingungen	232
11.3. Leitfähigkeitsmessungen	233
11.4. Normierung der Tiefenprofile	233
11.5. NPP-Simulation	238
11.6. Schlussfolgerungen	240
12. Temperaturabhängige Elektrodifusionsprofile: $\text{Rb}@16\text{Na}04\text{Rb}80\text{B}$	243
12.1. Hintergrund	243
12.2. Transporteigenschaften der Alkaliboratgläser	246
12.3. Leitfähigkeitsmessungen an den Alkaliboratgläser	249
12.4. Rb^+ -Langzeitbombardements an $16\text{Na}04\text{Rb}80\text{B}$	253
12.5. Normierung der Tiefenprofile	255
12.5.1. Allgemeine Vorgehensweise	255
12.5.2. Abweichung der Konzentrationen von Idealwerten	262
12.5.2.1. Nachweiswahrscheinlichkeit bei ToF-SIMS	262
12.5.2.2. Beobachtung von Bor als BO_x	263
12.5.3. Glaszusammensetzung	266

12.5.4. Glasdichte	267
12.5.5. Fazit	268
12.6. NPP-Simulationen der Profile	268
12.6.1. Definition des Diffusionskoeffizienten	269
12.6.2. Allgemeine Simulationsparameter	271
12.6.3. Allgemeine Vorgehensweise	271
12.6.4. Anpassung mit einheitlichem Parametersatz	272
12.6.5. Anpassung mit dem Ziel guter Übereinstimmung	282
13. Sensitivität der NPP-Methode	289
13.1. Empfindlichkeit auf Änderung der Simulationsparameter	289
13.1.1. Konstantes Verhältnis $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$ bzw. Rotation um Schnittpunkt	289
13.1.2. Parallelverschiebung von $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$	295
13.1.3. Änderung der Konzentrationsabhängigkeit a_{Rb} bzw. a_{Na}	297
13.2. Getrennte Koeffizienten für Diffusion und Migration	299
13.3. Freiraum bei der SIMS-Normierung	303
13.3.1. Normierung auf konstante Alkaliionenkonzentration	304
13.3.2. Ladungsmenge und Teilchenzahldichte	304
13.3.3. Verschieben des Glasanfangs	307
14. Zusammenfassung und Ausblick	311
14.1. Leitfähigkeitsmessungen und technische Methodenentwicklung	311
14.2. Spannungsoffset	316
14.2.1. Theoretischer Ursprung	316
14.2.2. Experimentelle Beobachtungen	319
14.3. Analyse von Elektrodifusionsprofilen und Überprüfung des NPP-Modells	322
14.3.1. Welcher Diffusionskoeffizient ist konstant?	323
14.3.2. Ist das NPP-Modell empfindlich für die zweite Konzentrationsab- hängigkeit? Welche physikalische Bedeutung hat D^{NPP} ?	323
14.3.3. Selbstkonsistenz und Fehlergrenzen der BIIT-NPP-Methode	326
14.4. Ausblick	331
IV. Literaturverzeichnis und Anhang	335
Literaturverzeichnis	337

A. Anhang	347
A.1. Verwendete Software	347
A.2. Messdaten K^+ @100 nm Metallfilme auf D263T	347
A.2.1. Vorexperimente K^+ @Pt#1 bis Cu#2	348
A.2.2. Messreihe K^+ @Pt#2 bis Ag#5	350
A.3. Literaturdaten der Boratgläser	358
A.4. Elektrodifusionsprofile der Boratgläser	359
A.5. NPP-Simulationsparameter	369
A.5.1. Allgemeine Simulationsparameter der Tiefenprofile	369
A.5.2. NPP-Analyse: Konstantes Verhältnis D_{Rb} / D_{Na} (Rotation)	371
A.5.3. NPP-Analyse: Parallelverschiebung von D_{Rb} / D_{Na}	372
A.5.4. NPP-Analyse: Konzentrationsabhängigkeit a_{Rb} bzw. a_{Na}	375
A.6. Wissenschaftlicher Werdegang	376

Abkürzungen, Symbole und Naturkonstanten

Abkürzungen

16Na04Rb80B	Alkaliboratglas der Zusammensetzung $0.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.04\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$
Ca30-M	Calciumphosphatglas der Zusammensetzung $0.25\text{M}_2\text{O} \cdot 0.30\text{CaO} \cdot 0.45\text{P}_2\text{O}_5$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$
BIIT	Bombardement induzierter Ionentransport
M@X	BIIT-Experiment, bei welchem mit Alkaliion M^+ die Probe X beschossen wird, z.B. Rb@Ca30-K .
ToF-SIMS	time-of-flight secondary ion mass spectrometry (Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie)
Wdh	Wiederholung
160°C Wdh. Pos. D	Eine von mehreren der Positionen (hier: D) bei der ToF-SIMS-Messung an dem beschossenen Glas aus dem Wiederholungs-Experiment mit der Bezeichnung 160°C Wdh.
NPP	Modell auf Basis der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung
CL	Child-Langmuir(-Gleichung)
RD	Richardson-Dushman(-Gleichung)
IS	Impedanzspektroskopie
GND	elektrische Apparaturmasse, d.h. der Referenzpunkt mit 0 V
FK	Festkörper
vac	Vakuum
surf	Oberfläche
rep	Repeller

abstract	abstraction (Abziehspannung)
ref	Referenz
lit	Literatur
M	Metall bzw. Metallatom
1.4E-5	$1.4 \cdot 10^{-5}$; tritt vereinzelt aus Platzgründen in Abbildungslegenden auf
lg	\log_{10}
ln	\log_e
FQS	Fehlerquadratsumme: quadratische Abweichung zwischen dem experimentellen Tiefenprofil und der modellierten Kurve
ΔX^{B-A}	Differenz zwischen zwei Werten der Größe X , $\Delta X^{B-A} = X_B - X_A$
Pt100	Platin 100 Widerstandsthermometer

Symbole, Naturkonstanten und typische Einheiten

Allgemeines

q_i	Ladung des Teilchens i , $q_i = ze$
z	Ladungszahl
e	Elementarladung [$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$]
ϵ_0	Permittivität des Vakuums [$8.854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$]
k_B	Boltzmann-Konstante [$1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
T	Temperatur [K, bei Namensgebung häufig °C]
t	Zeit [s]
x	Ort [m]
ΔG	freie Enthalpie [kJ/mol bzw. eV]
μ_i	chemisches Potential der Spezies i [eV]
$\mu_{i,0}$	chemisches Potential der Spezies i unter Standardbedingungen [eV]

$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potential der Spezies i [eV]
n_i	Teilchenzahldichte für die Spezies i [cm ⁻³]

Diffusion und Migration

∇	Nabla-Operator, d.h. Zeichen für einen Gradienten; im dreidimensionalen Fall $(\frac{\delta}{\delta x}, \frac{\delta}{\delta y}, \frac{\delta}{\delta z})$
c_i	Konzentration der Spezies i [mol / L]
τ	mittlere Verweilzeit bei der Diffusion eines Atoms
$\langle R^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat
r_i	Sprungvektor i
D_{RW}	Diffusionskoeffizient bei einer völlig zufälligen Bewegung, d.h. ohne Korrelation zwischen den Sprüngen
f	Korrelationsfaktor $f = \frac{D}{D_{RW}}$
a_i	Aktivität der Spezies i , $a_i = c_i/f_i$
f_i	Aktivitätskoeffizient
w	thermodynamischer Faktor $w = \frac{d \ln a}{d \ln c}$
J_ν	Teilchenflussdichte der Spezies ν , d.h. Teilchen pro Fläche und Zeit [m ⁻² s ⁻¹]
v	Driftgeschwindigkeit eines Teilchens im elektrischen Feld [m ² /s]
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. -mobilität $\mu = v/E$

Emission

E_{pot}	potentielle Energie, insbesondere eines Ladungsträgers in einem vorliegenden elektrostatischen Potential $E_{pot} = q\varphi$ [eV]
E_{kin}	kinetische Energie [eV]
E_F	Fermi-Energie; entspricht dem elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}_e$ der Elektronen [eV]
μ	Erwartungswert einer Verteilungsfunktion

σ^2	Varianz einer Verteilungsfunktion (Quadrat der Standardabweichung σ)
v_x	Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche
n_{vac}	Teilchenzahldichte im Vakuum vor einer Oberfläche
λ	mittlere freie Weglänge [m]
A	Richardson-Konstante
φ^J	elektrostatisches Potential am Ort J bzw. im Volumen der (metallischen) Phase J [V]
φ_{vac}^J	elektrostatisches Potential im Vakuum direkt vor der (metallischen) Phase J [V]
χ^J	Oberflächendipol an der Vakuumgrenzfläche, $\chi^J = \varphi_{vac}^J - \varphi^J$ [V]
Ψ_e^M	Austrittsarbeit eines Elektrons aus dem Metall M (elektronische Austrittsarbeit) [eV]
$\Psi_{ion,X}^M$	Austrittsarbeit eines Ions X^+ aus einem Atomverbund/Film auf der Oberfläche von Metall M (ionische Austrittsarbeit) [eV]
$\Delta\varphi_{galvani}$	Galvani-Spannung zwischen zwei Materialien: Die Differenz der elektrostatischen Potentiale im Volumen [V]
$\Delta\varphi_{volta}$	Volta-Spannung $\Delta\Psi_e$ zwischen zwei Materialien Die Differenz der elektrostatischen Potentiale im Vakuum vor der Oberfläche [V]
$\Delta_{at}G_M^i$	Verdampfungsenthalpie [eV]
$\Delta_{trans}G^X$	Energieaufwand für den Transport eines Teilchens X von einem Punkt im Vakuum zu einem anderen Punkt [eV]
$\Delta_{ion}G^M$	Ionisationsenergie [eV]
$\Delta_R G^X$	Reaktionsenthalpie für den Prozess X [eV]
ρ	(unkompensierte) Ladungsdichte in einem Volumen [C/cm ³]; In Einzelfällen die Massedichte eines Glases [g/cm ³]
λ_D	Debye-Länge [m]
ϵ_r	relative Permittivität eines Materials

BIIT

I_{back}	Rückseitenstrom [nA]
I_{blind}	Blindstrom an Alkaliionen, typischerweise an einer großen Metallelektrode gemessen oder über ein Transmissionsnetz im Strahlengang abgeschätzt [nA]
I_{input}	Blindstrom, welcher auf die durch die Maske begrenzte Fläche trifft [nA]
$I_{back,max}$	maximal fließender Rückseitenstrom bei sehr hohen Blindströmen [nA]
σ	(Gleichstrom)Leitfähigkeit nach ohmschen Gesetz [nS]
A_{mask}	Größe der beschossenen Fläche [cm ²]
d_{mask}	Durchmesser der Maske [mm]
d_{glass}	Dicke der beschossenen Glasprobe [mm]
σ_{spec}	spezifische Leitfähigkeit nach Herausrechnen der Probengeometrie [S/cm]
E	elektrisches Feld, typischerweise zwischen Probenoberfläche und -rückseite [V / mm]
E_{act}	Aktivierungsenergie des jeweils betrachteten Transportprozesses [eV]
U_{rep}	Repellerspannung [V]
$U_{abstract}$	Abziehspannung [V]
U_{RF}	Brems- bzw. Retardingspannung [V]
U_{back}	angelegte Spannung zwischen der Rückseitenelektrode und der Apparaturmasse [V]
U_{surf}	berechnete Spannung zwischen der aufgeladenen Oberfläche und der Apparaturmasse [V]
$\Delta\varphi_{sample}$	Potentialunterschied zwischen Vorder- und Rückseite der Probe, d.h. $U_{surf} - U_{back}$ [V]
U_{offset}	experimentell bestimmter Spannungsoffset der BIIT Strom-Spannungs-Kennlinie
ΔU_{offset}	zeitliche Änderung im Spannungsoffset

R_{ref}	bekannter Referenzwiderstand mit $\sigma_{ref} = 0.32130 \text{ nS}$ bzw. $R_{ref} = 3.1124 \text{ G}\Omega$
σ_{BIIT}	Beobachtete Leitfähigkeit des Referenzwiderstands im BIIT-Experiment
Q_{BIIT}	geflossene Ladungsmenge, die sich durch Integration der BIIT Strom-Zeit-Kurve ergibt [mC]
T_{melt}	Schmelzpunkt [K]
T_b	Siedepunkt [K]
P_{heat}	Heizleistung der Emitterheizung [W]
U_{output}	von einem Netzteil tatsächlich ausgegebene Spannung (im Gegensatz zur nominellen) [V]

TOF-SIMS

Q_{SIMS}	bewegte Ladungsmenge, die aus dem normierten Tiefenprofil berechnet wird [mC]
Q_{Na}, Q_{Rb}	bewegte Ladungsmenge des jeweiligen Alkaliions, falls die Werte nicht übereinstimmen und daher eine Unterscheidung nötig ist [mC]
$Q_{\sigma t}$	extrapolierte Ladungsmenge berechnet aus der anfänglichen Leitfähigkeit σ , U_{rep} und der Beschusszeit t [mC]
$t_{sputter}$	Beschusszeit durch die Sputterkanone. Entspricht einer Tiefe.
z	Tiefe, berechnet aus $t_{sputter}$ und der Gesamttiefe des Sputterkraters [nm]
[tiefe	des Kraters?]
z_Q	Umgerechnete Ortsachse z für die gilt $Q_{BIIT} = Q_{SIMS}$
$n_i(z)$	Teilchenzahldichte in der Tiefe z [cm^{-3}]
$n_{i,bulk}$	Teilchenzahldichte im Volumen [cm^{-3}]
$I_i(z)$	Intensität des ToF-SIMS Massesignals für die Spezies i in der Tiefe z [counts]
$I_i(bulk)$	Intensität des ToF-SIMS Massesignals für die Spezies i im Volumen [counts]
$I_p(z)$	Intensität der Primärionenkanone zum betrachteten Zeitpunkt (bzw. der Profiltiefe)

$Y(c)$	Sputterwahrscheinlichkeit der Spezies i bei der Matrixzusammensetzung c
$\alpha(c)$	Ionisationswahrscheinlichkeit der Spezies i bei der Matrixzusammensetzung c
τ	Transmission des Masseanalysators

Diffusionskoeffizienten

$D_i(x_i)$	Diffusionskoeffizient von Alkaliion i bei der Zusammensetzung x_i [m^2/s]
D_i^{NPP}	Diffusionskoeffizient im NPP-Modell [m^2/s]
D_i^σ	Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizient nach Nernst-Einstein-Gleichung [m^2/s]
D_i^*	Tracer-Diffusionskoeffizient nach Fickschem Gesetz [m^2/s]
$\tilde{D}(c)$	Interdiffusionskoeffizient, falls sich durch das Diffusionsexperiment die Zusammensetzung der Probe signifikant ändert
H_R	Haven-Verhältnis D^*/D^σ

NPP-Modell

x_{Na}	Alkalimolenbruch von Natriumoxid $x_{Na} = n_{Na}/(n_{Na} + n_{Rb})$ unter Vernachlässigung anderer Glasbestandteile (z.B. B_2O_3 , CaO , ...) [0% .. 100%]
a_i	Stärke der Konzentrationsabhängigkeit für Alkaliion i
b_i	Alkalimolenbruch x_i am Stützpunkt von Alkaliion i
$D_{i,prop}(b_i)$	Höhe des Diffusionskoeffizienten von Alkaliion i am Stützpunkt [m^2/s]
$D_{i,min}$	Mindestdiffusionskoeffizient von Alkaliion i [m^2/s]
G_{low}	Zusammen mit G_{high} , G_{power} und x_{low} Parameter für eine Fensterfunktion, siehe Gl. 12.7 auf S. 283
#1234	Nummer der NPP-Simulation zwecks Dokumentation
n_0	Summe der Teilchenzahldichten aller Alkaliionen im Volumen
n_t	Zahl der Zeitschritte bei der Modellrechnung
d_t	Größe der Zeitschritte bei der Modellrechnung

$n_{z,i}$	Zahl der Ortsgitterpunkte mit einer Breite von Δz_i
Δz_i	Breite des Volumenintervalls
$D_{i,diff}$	Diffusionskoeffizient der Diffusion bei getrennter Implementierung von Migration und Diffusion, vgl. D^* [m^2/s]
$D_{i,migr}$	Diffusionskoeffizient der Migration bei getrennter Implementierung von Migration und Diffusion, vgl. D^σ [m^2/s]
J_{diff}	Teilchenflussdichte in Folge von Diffusion [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]
J_{migr}	Teilchenflussdichte in Folge von Migration [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]
J_{tot}	(totaler-/) Gesamtteilchenfluss; Summe aus Diffusion und Migration [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]

1. Einleitung

In Folge der Energiewende entsteht ein steigender Bedarf an alternativen Methoden zur Speicherung und Umwandlung von Energie. Ein Kandidat für mobile und stationäre Anwendungen sind die sogenannten Brennstoffzellen, in denen typischerweise Luftsauerstoff mit Wasserstoff umgesetzt wird, um über die so entstehende galvanische Zelle Strom zu gewinnen. Ein wesentliches Herzstück von Brennstoffzellen ist deren ionenleitender Feststoffelektrolyt, der im Falle der Protonen-Austausch-Membran- (*proton exchange membrane*, PEM)-Brennstoffzelle^[64] ein H^+ -Leiter ist und im Falle der Festoxidbrennstoffzelle (*solid oxide fuel cell*, SOFC) ein O^{2-} -Leiter.^[48] Damit die Knallgasreaktion bei niedrigen Temperaturen ausreichend schnell abläuft, werden im Falle der PEM-Brennstoffzellen teure Edelmetallkatalysatoren z.B. Platin eingesetzt. Dies macht die Zelle jedoch sehr empfindlich gegenüber der technisch bedingten Kohlenstoffmonoxid-Verunreinigung im verwendeten Wasserstoff-Gasgemisch.^[64] Die Festoxidbrennstoffzelle hingegen operiert bei höheren Temperaturen von 600 °C bis 1000 °C, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit und die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt und auf einen Katalysator verzichtet werden kann.^[7] Aufgrund ihrer höheren Effizienz und der Möglichkeit, auch andere Brennstoffe wie Erdgas zu verwenden, wird aktuell stark an den hierzu nötigen Festkörperelektrolyten geforscht.^[17,48]

Die verwendeten Keramiken weisen jedoch mitunter nicht nur eine ionische O^{2-} -Leitfähigkeit auf, sondern auch eine in diesem Falle unerwünschte elektronische Leitfähigkeit: Anstatt dass die Elektronen im äußeren Stromkreis Arbeit verrichten, wandern diese ohne Umweg durch den Elektrolyten.^[91] Um eine optimale Zusammensetzung und optimale Betriebsbedingungen zu finden, werden die Elektrolyte mittels Radiotracer-Diffusion (RTD) und Impedanzspektroskopie (IS) untersucht: Bei ersterer wird ein Konzentrationsgradient vorgegeben und nach dem Fick'schen Gesetz ein Diffusionskoeffizient D_i^* für den Transport des Atoms oder Ions i erhalten. Aus der elektrischen Leitfähigkeit σ hingegen ergibt sich ein mittlerer Diffusionskoeffizient D^σ für den Ladungstransport, der sich typischerweise von dem Materietransport D^* unterscheidet. Die Trennung von ionischer σ_{ion} und elektronischer Leitfähigkeit σ_e bei einer Impedanzmessung stellt eine messtechnische Herausforderung dar, welche über gezielt ionen- oder elektronenblockierende Elektroden gelöst wird.^[71]

Selbst bei Abwesenheit von Elektronenleitung wird D^σ ein schwierig zu interpretierender Diffusionskoeffizient, sobald mehr als eine mobile Ionenspezies vorliegt.^[38] Dies ist beispielsweise häufig bei technischen Gläsern der Fall.^[57] Wird das Mischungsverhältnis zweier Alkaliionen in einem Glas verändert, so existiert eine Zusammensetzung, bei der die Leitfähigkeit des Mischalkali-Glases um Größenordnungen niedriger ist als die beiden reinen Ein-Alkaligläser erwarten lassen. Dies ist als Mischalkaliefekt (MAE) bekannt.^[38] Anders als bei Kristallen ist der Transportmechanismus von Ionen durch Gläser bisher trotz intensiver Untersuchung noch wenig verstanden.^[3,11,21,42,50]

Diese Doktorarbeit konzentriert sich auf einen neuen methodischen Ansatz, um den Transport von Ionen durch Festkörperelektrolyte wie Gläser,^[10,31,74] Polymermembranen^[81,100] oder Keramiken^[58] zu untersuchen. Bei dem 2010 in Marburg entwickelten Bombardement Induzierten IonenTransport (BIIT) wird ein Alkaliionenstrahl definierter kinetischer Energie auf einen typischerweise schlechtleitenden Elektrolyten geschossen. Hierdurch lädt sich die beschossene Oberfläche und es liegt ein Potentialunterschied zwischen der Oberfläche und der geerdeten Rückseite der untersuchten Probe vor. Dies führt zu konzentrationsgetriebenen (Diffusion) und feldgetriebenen Transport (Migration) der Fremdionen in die Probe hinein, während bereits in der Probe vorhandene native Ionen zur Rückseite wandern und dort neutralisiert werden. Durch diesen Neutralisationsstrom kann auf die Gleichstromleitfähigkeit σ der Probe zurückgeschlossen werden und somit auf den Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten D^σ der mobilen Ladungsträger. Die zugrunde liegenden Strom-Spannungs-Kennlinien der Gläser sind linear nach dem ohmschen Gesetz, weisen jedoch eine Besonderheit auf: Anstatt durch den Koordinatenursprung zu verlaufen, sind die Geraden typischerweise um 1 V bis 4 V nach rechts verschoben. Dieses Phänomen wird als Spannungsoffset U_{offset} bezeichnet und wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl experimentell als auch theoretisch analysiert.

Die Wahl des verwendeten Bombardier-Ions ist unabhängig davon, ob^[81] und welche mobilen Ionen bereits in der Probe vorhanden sind. Dies erlaubt es beispielsweise, ein Calciumphosphatglas, welches anfangs nur mobile Kaliumionen enthält, mit Rubidiumionen zu beschießen.^[10] Hierdurch werden in den ersten hundert Nanometern die Kaliumionen durch Rubidiumionen ersetzt, sodass in der Verdrängungszone eine veränderte Glaszusammensetzung vorliegt. Es entsteht ein tiefenabhängiges Konzentrationsprofil $c(z)$, welches mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) gemessen und auf Basis der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung (NPP) theoretisch modelliert wird. Hierdurch lassen sich konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten $D_i^{NPP}(x_i)$ für beide Alkaliionen gewinnen, welche mit den Tracer-Diffusionskoeffizienten

$D_i^*(x_i)$ und dem Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten D^σ verglichen werden können, die aus Studien zum Mischkalkaliefekt bekannt sind.

Die Arbeit gliedert sich in drei Schwerpunkte: Leitfähigkeitsmessungen mittels BIIT, die Untersuchung des Spannungsoffsets U_{offset} und die Erzeugung und Analyse von Elektrodifusionsprofilen mit der BIIT-NPP-Methode.

Zunächst wurde das bestehende BIIT-Messfenster bezüglich zugänglicher Temperaturen (max. 150 °C) und Leitfähigkeiten (max. $10^{-11} \frac{S}{cm}$) bestimmt (Kap. 7). Durch die Entwicklung eines Hochtemperaturprobenhalters wurde es anschließend auf bis zu 260 °C erweitert. Der Potentialunterschied zwischen Glasvorderseite und -rückseite wurde reduziert, indem die beschleunigende Repellerspannung U_{rep} reduziert wurde und ein Transimpedanzverstärker entwickelt wurde, der es ermöglicht, ein Rückseitenpotential U_{back} anzulegen. Hierdurch können steilere Strom-Spannungs-Kennlinien und somit höhere Leitfähigkeiten bis zu $2 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$ gemessen werden.

Aus der Idee des variablen Rückseitenpotentials entstand ein experimentelles Modellsystem für BIIT: Statt ein Glas zu beschießen, wird als Äquivalentschaltkreis eine Metallelektrode und ein dahinter geschalteter elektronischer Widerstand $R_{ref} \approx 3 G\Omega$ verwendet. Mit dieser räumliche Trennung von Oberfläche und Volumenwiderstand wird der Aufladeprozess bei BIIT genauer untersucht (Kap. 8) und der Zusammenhang zwischen BIIT und Bremsfeldmessungen (*retarding field energy analysis*, RFEA) zur Bestimmung der kinetischen Energieverteilung im Ionenstrahl herausgearbeitet. Hierbei werden die technischen Grenzen des Messprinzips konkretisiert, die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessung geprüft und untersucht, warum es zu Abweichungen zwischen BIIT und IS Messdaten an Gläsern derselben Charge kommt.

Das Modellsystem wird anschließend genutzt, um den Spannungsoffset U_{offset} experimentell zu untersuchen (Kap. 9). Hierbei wird U_{offset} als Funktion des verwendeten Elektrodenmaterials und der Beschusszeit (bzw. abgeschiedenen Ladungsmenge) betrachtet. In Kap. 4 wird eine ausführliche thermodynamische Beschreibung für BIIT entwickelt, um den theoretischen Ursprung des Spannungsoffsets aufzuklären und eine quantitative Vorhersage zu ermöglichen. Hierzu wird das Literaturwissen über die Emission und den Ladungstransfer von Elektronen durch Vakuum zurückgegriffen (Kap. 3) und dieses auf Ionen erweitert. In Kap. 10 erfolgt dann ein Vergleich des Modells mit den bisher bekannten experimentellen Daten zu U_{offset} .

Als dritter Schwerpunkt werden mit BIIT Elektrodifusionsprofile erzeugt und numerisch modelliert. Hierzu kommen die Calciumphosphatgläser Ca30-K und Ca30-Rb ($0.25 M_2O \cdot 0.30 CaO \cdot 0.45 P_2O_5$ mit $M = K, Rb$) und das Alkaliboratglas 16Na04Rb80B ($0.16 Na_2O \cdot 0.04 Rb_2O \cdot 0.8 B_2O_3$) zum Einsatz. Es wurde zuvor bereits beobachtet, dass

bei der NPP-Modellierung einer der beiden Alkalidiffusionskoeffizienten als konstant angenommen werden kann.^[74] Dies widerspricht scheinbar der Beobachtung, dass bei Tracer-Diffusionsexperimenten beide Diffusionskoeffizienten D_i^* konzentrationsabhängig sind.

Durch ein Kreuzexperiment Rb@Ca30-K gegenüber K@Ca30-Rb wurde zunächst untersucht, ob dies eine Eigenschaft des Bombarder-Ions ist oder immer das größere Alkaliion konstant erscheint (Kap. 11). In Kap. 13 wurde dann das NPP-Modell am Beispiel der Boratgläser genauer untersucht, um zu bestimmen, auf welche Kenngrößen die NPP-Analyse empfindlich ist, warum die Konzentrationsabhängigkeit von D_{Rb} nicht beobachtet wird und welche physikalische Bedeutung dem NPP-Diffusionskoeffizienten D^{NPP} zuzurechnen ist. Da bei BIIT sowohl Diffusion (D^*) als auch Migration (D^σ) eine Rolle spielt, wird in Kap. 2 der physikalische Hintergrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten erläutert.

Für die obigen Alkaliboratgläser mit $x_{Na2O} + x_{Rb2O} = 0.2$ sind die Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten D^σ und die Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_{Na}^*(x_{Na})$ und $D_{Rb}^*(x_{Na})$ sowohl als Funktion der Temperatur, als auch der Zusammensetzung $x_{Na} = \frac{n_{Na2O}}{n_{Na2O} + n_{Rb2O}}$ bekannt. Das Glassystem wurde daher genutzt, um einen Methodenvergleich zwischen BIIT und Tracer-Diffusion anzustellen. Durch Experimente Rb⁺@16Na04Rb80B wurden bei 140 °C bis 200 °C Elektrodifusionsprofile von Rubidium in dem Mischalkaliglas erzeugt, um erstmals temperaturabhängige NPP-Diffusionskoeffizienten $D_i^{NPP}(x_{Na}, T)$ zu bestimmen (Kap. 12). Die für den Ionentransport in Gläsern und den Mischalkalieffekt bekannten Transportmodelle werden in Kap. 5 beschrieben, um die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit $D_{Na}^{NPP}(x_{Na})$ zu erklären und die physikalische Bedeutung von $D_{Rb}^{NPP} \approx const$ einordnen zu können. Auf Basis dieses Glassystems werden auch die Fehlergrenzen der BIIT-NPP-Methode quantitativ diskutiert, insbesondere in Hinblick auf die kritische Umrechnung von ToF-SIMS-Messdaten in Konzentrationsprofile.

Teil I.

Theoretische Grundlagen

2. Ladungstransport innerhalb kondensierter Phasen

Teilchentransport in einem Festkörper kann durch unterschiedliche Triebkräfte induziert werden. Die häufigsten sind ein Gradient in der Konzentration (Diffusion), im chemischen Potential (Interdiffusion) oder im elektrischen Feld (Elektromigration). Auch Unterschiede in der Temperatur (Thermodiffusion; Thermospannung) oder mechanischer Belastung (Viskositätsmessung; mechanische Spektroskopie) bewirken atomare Bewegung und sind somit potentielle Untersuchungswerkzeuge für Festkörperelektrolyte.¹

In diesem Kapitel soll der Stofftransport durch Diffusion und durch Elektromigration näher betrachtet werden. Aus Experimenten, welche in der Regel nur eine der beiden Triebkräfte ausnutzen, lassen sich Diffusionskoeffizienten gewinnen. Darunter fallen der Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient D^σ und der Tracer-Diffusionskoeffizient D^* . Durch Vergleich der erhaltenen Werte ist ein Rückschluss auf den Transportmechanismus im Festkörper möglich. So wird das Verhältnis der beiden genannten Diffusionskoeffizienten als Haven-Verhältnis H_R bezeichnet. Dessen physikalische Bedeutung soll daher im Laufe des Kapitels erklärt werden.

Durch Anwenden des Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT) zur Präparation von Elektrodiffusionsprofilen und anschließender numerischer Simulation auf Basis der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung (NPP) werden ebenfalls Diffusionskoeffizienten gewonnen. Hierbei wird für gewöhnlich angenommen, dass die beiden obigen Diffusionskoeffizienten identisch seien: $D^\sigma = D^*$, d.h. $H_R = 1$. Da ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist, die BIIT-NPP-Methode als solche auf ein solideres theoretisches Fundament zu heben, sollen die bei der Analyse gemachten Annahmen explizit genannt und bei Bedarf genauer geprüft werden.

Die der Analyse zugrunde liegenden physikalischen Modelle wurden ursprünglich z.B. für Kristalle entwickelt. Da BIIT auch an kristallinen Proben durchführbar ist, wird in diesem Kapitel zunächst allgemein auf den Transport von Ladungsträgern in Festkörpern (und prinzipiell Lösungen) eingegangen. In Kapitel 5 wird dann genauer auf die energetischen Besonderheiten von Gläsern als amorphe Festkörper eingegangen.

¹H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 180.^[62]

2.1. Diffusion und das Fick'sche Gesetz

Das langsame, gleichmäßige Verteilen eines Stoffes in einem Lösungsmittel (z.B. Tinte in Wasser) wurde im 19. Jhd. unter anderem von Adolf Fick untersucht.^[33] Ursache für dieses spontane Verteilen des Stoffes ist die zufällige, thermische Eigenbewegung der Teilchen (Brownsche Bewegung). In einem gegebenen Zeitraum verlassen mehr Teilchen einen Bereich hoher Konzentration als aus benachbarten Bereichen niedriger Konzentration zurückkehren können. Dies geschieht solange, bis der wahrscheinlichste (d.h. entropisch günstigste) Zustand erreicht ist: Die Gleichverteilung des Stoffes im verfügbaren Volumen.

Es wurde beobachtet, dass der Teilchenfluss J - d.h. die Zahl der Teilchen, die in einer gegebenen Zeit durch eine bekannte Fläche wandern - mit dem vorliegenden Konzentrationsgradienten ∇c linear zusammenhängt:

$$J = -D\nabla c \quad (2.1)$$

mit dem Nabla-Operator $\nabla = \left(\frac{\delta}{\delta x}, \frac{\delta}{\delta y}, \frac{\delta}{\delta z} \right)$. Die Proportionalitätskonstante D im ersten Fick'schen Gesetz beschreibt hierbei, wie schnell die Teilchen sich bewegen und wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet. In einem isotropen Medium wie z.B. einem Glas ist die Beweglichkeit in alle Raumrichtungen identisch, sodass die prinzipiell richtungsabhängige Größe D ein Skalar wird.^[33] Wird das zu beschreibende Experiment nicht unter (Fließ)Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt, so wird der Teilchenfluss und die Konzentration von Ort und Zeit abhängen. Falls die Zahl der Teilchen sich nicht durch z.B. chem. Reaktionen verändert, so ist sie eine Erhaltungsgröße, was sich mit folgender Kontinuitätsgleichung ausdrücken lässt

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \nabla J = 0 \quad (2.2)$$

und zusammen mit Gl. (2.1) das zweite Fick'sche Gesetz ergibt:^[33]

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -\nabla(D\nabla c) \quad (2.3)$$

Um diese Differentialgleichung zu lösen, müssen experimentelle Randbedingungen vorgegeben werden. Wird die Diffusion von Spuren eines Stoffes B (Tracer) in einem reinen, homogenen Block von A betrachtet, so ändert sich durch die Anwesenheit des Tracers die Zusammensetzung nur vernachlässigbar. Handelt es sich somit um eine ideale Lösung von B in A, so ist der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Ort und von der Tracerkonzentration. Wird nur die Diffusion in eine Richtung betrachtet und z.B.

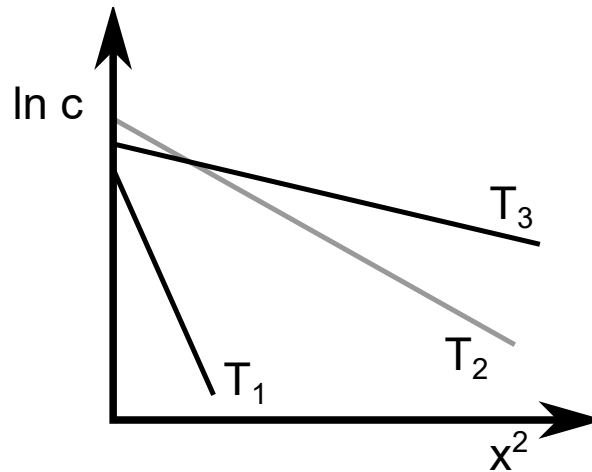


Abbildung 2.1.: Schematischer Verlauf von Tracer-Diffusionsprofilen mit gleicher Zeit t , unterschiedlichen Startkonzentrationen c_0 und unterschiedlichen Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$, aufgetragen nach Gl. (2.4). Die Steigung entspricht $1/(4Dt)$. Für Profile von ^{22}Na und ^{86}Rb im Boratglas $0.2(x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1 - x) \text{ Rb}_2\text{O}) \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3$ siehe^[95].

ein endlicher, dünner Film von B auf A aufgetragen (Dünnsfilm-Lösung), so ergibt sich als Lösung für die Konzentration an Ort x zum Zeitpunkt t

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.4)$$

Das entstehende Konzentrationsprofil ist somit gaußförmig mit einer Standardabweichung von $\sigma = \sqrt{2Dt}$. M gibt die anfängliche Konzentration von B pro Flächeneinheit im Film an. Bei einer Auftragung $\ln(c)$ gegen x^2 ergibt sich der Diffusionskoeffizient D somit aus der Steigung der entstehenden Geraden.

Wichtig zu beachten ist, dass sich die Profilform ändert, wenn die experimentellen Randbedingungen sich ändern. Ein bekanntes und aktuell häufiges Tracer-Diffusionsexperiment ist das Sintern einer sauerstoffleitenden Keramik (vgl. Lambda-Sonde) in ^{18}O -Atmosphäre.^[17] Hier liegt experimentell kein Dünnsfilm, sondern eine unerschöpfliche Quelle des Tracer-Atoms vor, was eine näherungsweise konstante Oberflächenkonzentration des Tracers bewirkt. Die Profilform ähnelt dann einem exponentieller Abfall $\exp(-ax)$.²

²P. Heitjans, J. Kärger, *Diffusion in condensed matter*, S. 223.^[33]

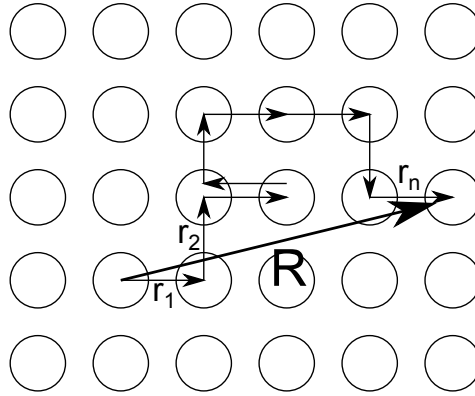


Abbildung 2.2.: Bewegung eines Teilchen entlang eines quadratischen Gitters. Die Verschiebung R nach einer Zeit t ergibt sich aus der Summe aller einzelnen Sprungvektoren r_n . Abbildung nach ³.

2.2. Mikroskopische Betrachtung des Diffusionskoeffizienten

Um den erhaltenen Diffusionskoeffizienten D mit atomarer Bewegung in Verbindung zu setzen, ist ein geeignetes Modell nötig. Für Kristalle kann aufgrund ihrer Ordnung eine Bewegung entlang eines gleichmäßigen Gitters angenommen werden. Charakteristische Größen des Modells sind die Sprunglänge d und die mittlere Verweilzeit τ auf den Gitterplätzen. ³Für ein kubisches Gitter ergibt sich zwischen D und dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle R^2 \rangle$ nach Einstein und Smoluchowski

$$D = \frac{1}{6t} \langle R^2 \rangle \quad (2.5)$$

Nach n Sprüngen innerhalb der Zeit t hat sich das Teilchen um die Verschiebung R bewegt

$$R = \sum_{i=1}^n r_i, \quad (2.6)$$

wobei r_i die einzelnen Sprungvektoren sind. Durch Quadrieren und mitteln über eine große Zahl an Teilchen zeigt sich, dass das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle R^2 \rangle$ aus zwei Summanden besteht:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle r_i^2 \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle r_i r_j \rangle \quad (2.7)$$

Der erste Summand beschreibt das mittlere Verschiebungsquadrat, wenn die Bewegung des Teilchens völlig zufällig erfolgt (Random Walk, RW).³ Der zweite Term beschreibt

³P. Heitjans, J. Kärger, *Diffusion in condensed matter*, S. 20-22. [33]

die Korrelation zwischen einzelnen Sprüngen, d.h. ob die vorherigen Sprungrichtungen die nächste Sprungrichtung in irgendeiner Form beeinflussen. Für eine sehr große Zahl n an Sprüngen wird die Abweichung vom idealen, zufälligen Verhalten durch den Korrelationsfaktor f ausgedrückt:

$$f = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_{RW}^2 \rangle} = \frac{D}{D_{RW}} \quad (2.8)$$

Bei einer Zufallsbewegung ($f = 1$) hängt das Verschiebungsquadrat nur von der Zahl der Sprünge und deren Länge ab. Sind nur Sprünge der Länge d zu den direkten Nachbarpositionen möglich, so gilt

$$\langle R_{RW}^2 \rangle = \langle n \rangle d^2 \quad (2.9)$$

Die mittlere Verweilzeit $\tau = \frac{t}{\langle n \rangle}$ ist der Quotient aus der betrachteten Zeit t und der darin erfolgten mittleren Zahl an Sprüngen. Somit ergibt sich aus Gleichung (2.5) durch Einsetzen

$$D_{RW} = \frac{d^2}{6\tau} \quad (2.10)$$

Die Oszillation eines Gitteratoms um seine Gleichgewichtsposition und damit die Häufigkeit, mit der es versucht, seinem Potentialtopf durch Hüpfen zu entkommen, hängt mit der Vibration des Gesamtgitters zusammen. Die dem Transport zugrunde liegende Sprungfrequenz beträgt damit typischerweise ca. 10^{13} Hz (300 cm^{-1}) und sinkt exponentiell mit der Höhe der zu überwindenden Potentialbarriere.³

Wie unterscheiden sich D und D_{RW} anschaulich? In einem Kristall gibt es zwei unterschiedliche Plätze, an denen sich ein Atom befinden kann: Entweder auf einem Gitterplatz oder auf einem Zwischengitterplatz (Lücke). Das Zwischengitteratom kann entweder ein Fremdatom sein oder aber ein Gitteratom, welches thermisch angeregt seinen Gitterplatz verlassen und dort eine Gitterlücke zurückgelassen hat.³ Die wichtigsten Sprungmechanismen, nach welchen sich das Atom fortbewegt, sind in Abb. 2.3 gezeigt.

Ein kleines Atom wie z.B. Wasserstoff oder Kohlenstoff kann in einem „Lösungsmittel“ mit ausreichend großen Tetraeder- und Oktaeder-Lücken z.B. Eisen diffundieren.⁴ Hierbei bewegt sich das Fremdatom nur auf Zwischengitterplätzen (Abb. 2.3, Fall 1). Ist die Konzentration der Fremdatome niedrig genug, sodass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen (d.h. es gibt viel mehr freie Plätze als Atome), so sind die Sprünge völlig zufällig bzw. unkorreliert ($f = 1$).

⁴H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 107.^[62]

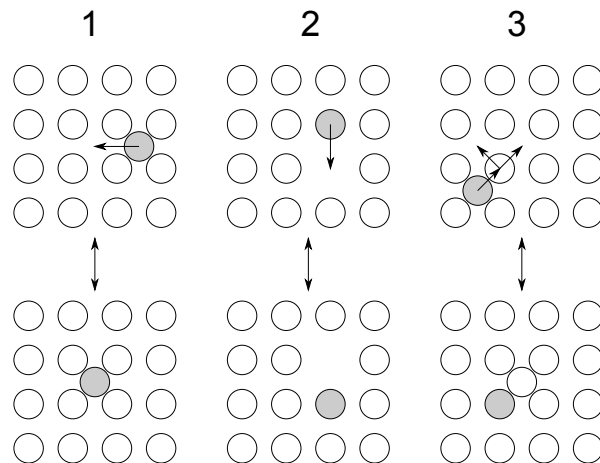


Abbildung 2.3.: Sprungmechanismen in Kristallen: 1) direkter Zwischengittermechanismus (interstitial); 2) Leerstellenmechanismus; 3) kollektiver, (nicht)kollinearer indirekter Zwischengittermechanismus (interstitialcy). Abbildung und Beschriftung nach ^[53].

Sind bei der Diffusion auch Gitterplätze zugänglich (z.B. Selbstdiffusion eines Metallatoms in seinem Metallgitter), so kann ein Sprung auf eine Gitterposition nur in zwei Fällen erfolgen: Entweder befindet sich an der Stelle eine Lücke (Fall 2) oder das Atom ist auf einem Zwischengitterplatz und „schubst“ ein anderes von dessen Gitterplatz (Fall 3). Bei letzterem handelt es sich um einen kollektiven Mechanismus, bei dem sich mehr als ein Atom gleichzeitig bewegt.

In beiden Fällen ist die Gitterlücke bzw. das Zwischenatom nach dem Sprung immer noch zum markierten Atom benachbart. Aus Sicht des markierten Atoms ist ein Sprung rückwärts damit wahrscheinlicher als ein Sprung in eine andere Richtung. Die Bewegung ist dann korreliert ($f < 1$) und $D \neq D_{RW}$.³ Welcher Mechanismus dominiert hängt neben Größe der Teilchen und Lücken im Wesentlichen von der Konzentration der Defekte (Lücken, Zwischengitteratome) ab.

2.3. Zur Definition des Diffusionskoeffizienten

Aus dem letzten Abschnitt sind bereits zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten, D und D_{RW} bekannt. Oftmals werden Diffusionskoeffizienten noch um ein Attribut ergänzt, dass dessen experimentelle Herkunft kennzeichnen soll. An dieser Stelle seien kurz die wichtigsten Varianten nach IUPAC genannt:^[43]

Tracerdiffusionskoeffizient D^* : Es handelt sich hier um einen Diffusionskoeffizienten, der unter Anwendung der Dünnschichtlösung des Fick'schen Gesetzes Gl. (2.4) aus

einem Konzentrationsprofil gewonnen wurde. Er beschreibt die Diffusion von Spuren eines isotoopenmarkierten Atoms z.B. A^* in einer homogenen Matrix z.B. A (Selbstdiffusion) oder B (Engl.: heterodiffusion oder impurity diffusion). D^* ist aufgrund der idealen, verdünnten Lösung des Tracers in der Matrix konzentrationsunabhängig.⁵

Selbstdiffusionskoeffizient D : Beschreibt nach IUPAC den Diffusionskoeffizienten D_{RW} bei Abwesenheit von Korrelation ($f = 1$), wenn Atom A in einer Matrix von festem A diffundiert. Oft wird er allerdings mit dem Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* gleichgesetzt, für welchen häufig $f \neq 1$ ist (siehe Lückenmechanismus oben).^[43]

Interdiffusionskoeffizient $\tilde{D}(c)$: Dieser konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient wird in einem Experiment zur „chemischen Diffusion“ erhalten. Hierbei liegt ein Unterschied der chemischen Zusammensetzungen vor, welcher über einen Gradienten im chemischen Potential den Diffusionsprozess somit zusätzlich antreibt. Dies tritt z.B. bei hohen Tracer-Konzentrationen oder beim Verbinden zweier Reinelemente (z.B. Cu/Ag) oder zweier Legierungen leicht unterschiedlicher Zusammensetzungen auf. Die Bewegung eines Bestandteils A bewirkt mitunter die Gegenbewegung des anderen B oder von Gitterlücken. Der erhaltene Diffusionskoeffizient enthält dann Beiträge von Atomsorte A als auch von B.⁶

Ladungs-/Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient D^σ : Ein Diffusionskoeffizient eines geladenen Teilchens, der unter Anwendung der Nernst-Einstein-Gleichung aus seiner Leitfähigkeit σ gewonnen wurde (siehe folgenden Abschnitt).

2.4. Elektromigration

Als nächstes soll die Diffusion ein geladenen Teilchen betrachtet werden. Dieses wechselwirkt über Coulomb-Kräfte mit seiner Umgebung, z.B. mit einem von außen angelegtem elektrischen Feld. Diese Wechselwirkung erlaubt unter einigen Annahmen einen Rückschluss auf den Diffusionskoeffizienten.

Zunächst soll die Bedeutung des elektrochemischen Potentials in Erinnerung gerufen werden. Wie aus der Thermodynamik bekannt ist, lässt sich über die freie Enthalpie ΔG beschreiben, ob ein chemisches System eine bestimmte Änderung freiwillig/spontan ($\Delta G < 0$) durchführt oder dazu durch Energieaufwand gezwungen werden

⁵H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 212 f.^[62]

⁶P. Heitjans, J. Kärger, *Diffusion in condensed matter*, S. 8, S.49.^[33]

muss ($\Delta G > 0$). Ein klassisches Beispiel wäre die thermodynamisch günstige Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser (Knallgasreaktion). Ob die Reaktion unter gegebenen Bedingungen allerdings mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft, hängt von ihrer Kinetik ab: Je höher die zu überwindende Aktivierungsbarriere, desto exponentiell langsamer verläuft die Reaktion (Arrhenius-Gleichung).

Unter isothermen und isobaren Bedingungen entspricht die Änderung der freien Enthalpie, welche durch Zugabe von dn_i Teilchen einer Sorte i entsteht, dem chemischen Potential μ_i dieser Spezies

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,p,\phi} \quad (2.11)$$

und die Gesamtänderung dG ergibt sich aus den Beiträgen aller beteiligten Spezies:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (2.12)$$

Das chemische Potential μ_i wiederum kann in einen Beitrag unter Standardbedingungen μ_0 und einem entropischen, aktivitäts- bzw. konzentrationsabhängigen Teil zerlegt werden:

$$\mu_i = \mu_{0,i} + k_B T \ln(a_i) \quad (2.13)$$

Es ist somit abhängig von der Aktivität a bzw. Konzentration $c_i/f_i = a_i$ der Teilchensorte, wobei f der Aktivitätskoeffizient ist und die Wechselwirkung der Teilchen untereinander erfasst. Wenn bei der betrachteten Reaktion bzw. Zustandsänderung Ladungsträger beteiligt sind, hängt deren potentielle Energie E_{pot} von dem vor Ort herrschenden elektrostatischen Potential φ und ihrer Ladung $q = ze$ ab:

$$E_{pot} = q\varphi \quad (2.14)$$

Sollten sich bei der Zustandsänderung die Ladungsträger so verteilen, dass nun nicht mehr dasselbe elektrostatische Potential auf alle Teilchen wirkt, so wirkt diese Änderung der potentiellen Energie als zusätzliche Triebkraft bzw. Hinderung.⁷ Die Enthalpieänderung erweitert sich demnach zu

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum \varphi(x) q_i dn_i \quad (2.15)$$

und durch Zusammenfassen mit μ_i ergibt sich das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$

⁷J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 104. [53]

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + q_i \varphi(x) \quad (2.16)$$

Das elektrochemische Potential eines geladenen Teilchens beschreibt somit, wie energetisch günstig sein derzeitiger Zustand ist. Soll der spontane, gerichtete Transport eines Ladungsträgers erfolgen, so ist damit eine Änderung des elektrochemischen Potentials verknüpft.

Betrachtet werden soll daher ein System mit nur einer mobilen Ladungsträgerart der Ladung q und Konzentration c . Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ der geladenen Teilchensorte ergibt sich nach Gl. (2.16) aus dem chemischen Potential μ_i und ihrer potentiellen Energie in einem elektrostatischen Potential φ . Für eine geringe Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gilt, dass der Teilchenfluss J proportional zu der erzeugenden thermodynamischen Kraft ist (Taylor-Reihenentwicklung). Es gilt im eindimensionalen Fall: ⁸

$$J = -\beta \frac{d}{dx} \tilde{\mu} = -\beta \left(\frac{d\mu_0}{dx} + k_B T \frac{d \ln(a)}{dx} + q \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (2.17)$$

Der erste Summand wird null sein, wenn es sich um ein chemisch homogenes Material handelt und somit μ_0 ortsunabhängig ist. Werden ungeladene Teilchen betrachtet, entfällt der dritte Summand, sodass der verbleibende zweite mit dem Fick'schen Gesetz übereinstimmen muss. Es gilt somit durch Vergleich mit Gl. (2.1)

$$J = -D \frac{dc}{dx} = -\beta k_B T \frac{d \ln(a)}{dx} = -\beta k_B T \frac{d \ln c}{dx} \frac{d \ln a}{d \ln c} = -\beta \frac{k_B T}{c} \frac{dc}{dx} w \quad (2.18)$$

$$D = \beta \frac{k_B T}{c} w \quad (2.19)$$

Der Faktor $w = \frac{d \ln a}{d \ln c}$ wird auch als thermodynamischer Faktor bezeichnet und beinhaltet den Aktivitätskoeffizienten f .^[60] Da die Auslenkung vom Gleichgewicht nur gering sein soll, muss $d \ln c \sim \Delta \ln(c) = \ln \frac{c_1}{c_2} \approx \ln 1 = 0 \ll 1$ bzw. somit $dc \ll c$ sein. Die Konzentration c im Diffusionskoeffizienten ist somit die Gleichgewichtskonzentration, sodass D konstant ist.⁸

Als nächstes sollen geladene Teilchen betrachtet werden, wenn $dc \ll c$ gilt. Dies gilt z.B. für Elektronen in einem Metall, hingegen nicht bei einem Halbleiter. Deren sehr hohe Konzentration ändert sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes nur geringfügig, sodass das chemische Potential wegen $\frac{d \ln(c)}{dx} \approx 0$ ist und nur der dritte Term übrig bleibt. Ein Vergleich mit dem Ohm'schen Gesetz $I/A = Jq = \sigma_{spec} \frac{d\varphi}{dx}$ ergibt

⁸J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 266 - 270. ^[53]

$$\sigma_{spec} = \beta q^2 \quad (2.20)$$

und durch Vergleich mit Gl. (2.19) die Nernst-Einstein-Gleichung^[60]

$$\frac{\sigma_{spec}}{D} = \frac{q^2 c}{k_B T w} \quad (2.21)$$

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{k_B T w} \quad (2.22)$$

In der zweiten Formulierung wurde die spezifische Leitfähigkeit σ_{spec} durch die Mobilität $\mu = \frac{v}{E}$ des Ladungsträgers ausgedrückt. Diese ergibt sich aus der Driftgeschwindigkeit v der Teilchen im elektrischen Feld E und der Definition des Teilchenflusses $J = cv$ nach Vergleich mit dem Ohm'schen Gesetz $J = \frac{\sigma_{spec}}{q} E$

$$\sigma_{spec} = c\mu q \quad (2.23)$$

Die Nernst-Einstein-Gleichung ergibt alternativ aus der Überlegung, wie sich Ladungsträger im thermodynamischen Gleichgewicht anordnen, falls sie sich in einem elektrostatischen Feld befinden.^[60] Im Gleichgewicht muss der makroskopische Teilchenfluss J nach Gl. (2.17) null werden. Dies ist nur dann der Fall, wenn das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ der Teilchenart i überall im System gleich ist. Dies setzt aber aufgrund von Gleichung (2.16) nicht voraus, dass die Teilchen gleichverteilt sind ($\Delta\mu_i = 0$), sondern nur, dass der Konzentrationsgradient und der Potentialgradient sich ausgleichen. Dies tritt zum Beispiel bei Halbleitern (Elektronen) oder der diffusen Gouy-Chapman-Doppelschicht (Ionen in Lösung) auf.^[87] ⁹ Da die Ladungsträgerdichte in beiden Fällen sehr niedrig ist, bewirken bereits kleine Unterschiede im elektrostatischen Potential große Konzentrationsgradienten. Anders betrachtet sind alle mobilen Ladungsträger in einem makroskopisch großen Bereich nötig, um das Feld abzuschirmen. Dies wird als Raumladungszone bezeichnet, da der abschirmende Ladungsüberschuss nicht direkt an einer Grenzfläche liegt, sondern bis zu Mikrometer tief in das schlechtleitende Material eindringt.¹⁰ Wie in Abschnitt 3.6 über thermionische Emission gesehen wird, tritt dieses Phänomen auch im Vakuum auf.

⁹J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 218ff. ^[53]

¹⁰E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 344-346. ^[87]

Gleichung (2.17) kann durch Einsetzen von (2.19) und (2.20) umgeschrieben werden:

$$J = \frac{d}{dx} \tilde{\mu} = -\beta \left(\frac{d\mu}{dx} + q \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (2.24)$$

$$J \approx -D \left(\frac{dc}{dx} - c \frac{q}{k_B T} \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (2.25)$$

Diese Gleichung wird als Nernst-Planck-Gleichung bezeichnet und stellt die Grundlage für die spätere numerische Simulation von Elektrodifusionsprofilen dar (siehe Abschnitt 6.3).^[75] Es wurde bei dieser Formulierung angenommen, dass es sich um ein chemisch homogenes Material handelt und keine großen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung auftreten ($d\mu_0/dx = 0$ und $dc \ll c_{eq}$). Sollten diese Annahmen nicht erfüllt sein, so ist eine Abweichung von diesem Gesetz zu erwarten - zum Beispiel in Form eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Auch wird angenommen, dass die Teilchen unabhängig voneinander sind ($w = f = 1 = const$).

Es sei daran erinnert, dass der (messbare) Gesamtteilchenfluss J ist proportional zum Gradienten $\nabla \tilde{\mu}_i$ ist und die beiden Beiträge Diffusion ($\nabla \mu$) und Migration ($\nabla \varphi$) entgegengerichtet sein können (vgl. Kapitel 13).¹¹

2.5. Vergleich der Diffusionskoeffizienten: Haven-Verhältnis

Die Nernst-Einstein-Gleichung Gl. (2.21) erlaubt es, eine gemessene Gleichstromleitfähigkeit σ einen Diffusionskoeffizienten D^σ umzurechnen. Hierbei müssen in der Praxis allerdings einige Annahmen und Fallstricke berücksichtigt werden:

- Es gibt nur einen einzigen mobilen Ladungsträger i bzw. die Beiträge aller anderen Ladungsträger zur Leitfähigkeit sind vernachlässigbar (d.h. Überföhrungszahl $t_i = I_i/I_{ges} = 1$ und $t_{j \neq i} = 0$). Es handelt sich zudem dabei auch um den Ladungsträger, dessen Diffusionskoeffizient z.B. durch Tracer-Diffusion direkt bestimmt wurde.
- Es handelt sich um ein chemisches homogenes Material ($d\mu_0/dx = 0$) mit geringer Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht ($dc \ll c_{eq}$).
- Der Transportmechanismus von Diffusion und elektrischer Leitung ist identisch. Zur Erinnerung: Beim indirekten Zwischengittermechanismus „schubst“ ein Zwischengitteratom ein Gitteratom auf einen Zwischengitterplatz und nimmt die freigewordene Lücke ein (vgl. Abb. 2.3). Haben beide Atome eine Ladung, so hat sich

¹¹E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 280-283.^[87]

das markierte Atom nur um ein Sprungweite bewegt, die Ladung allerdings um zwei. Durch kollektive Mechanismen (d.h. gemeinsame Bewegung) kann es somit sein, dass die Ladung schneller wandert als das markierte Atom. Die Umrechnung eines gemessenen elektrischen Stroms I in einen Teilchenfluss J setzt somit subtil eine Annahme über den Transportmechanismus voraus.

- Die Konzentration der mobilen Ladungsträgern c wurde korrekt angenommen, d.h. beispielsweise dass c der stöchiometrischen Konzentration des mobilen Alkaliions im Material entspricht und nicht der Zahl der möglicherweise mobileren Fehlstellen. Auch wird in der Regel ein Aktivitätskoeffizient $f = 1$ angenommen.

Um die Gültigkeit der Annahmen zu prüfen, wird der Quotient aus Tracer- und Ladungsdiffusionskoeffizient - das sogenannte Haven-Verhältnis H_R - betrachtet:

$$H_R = \frac{D^*}{D^\sigma} \quad (2.26)$$

Für den Fall, dass die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander vernachlässigt werden kann, so entspricht H_R dem Korrelationsfaktor f und erlaubt Rückschlüsse auf den Transportmechanismus. Dies ist dann der Fall, wenn das Gitter der Ladungsträger entweder fast leer (niedrige Konzentration) oder fast voll (niedrige Konzentration an Leerstellen) ist.^[12] Das Verhältnis spiegelt unter anderem den Grad der Kollektivität beim Ladungstransport wieder. Beim oben genannten indirekten Zwischengittermechanismus ist aufgrund der schnelleren Wanderung der Ladung $D_\sigma > D^*$ und $H_R < 1$. Eine diesbezügliche Untersuchung der Ag^+ -Mobilität in Silberchlorid findet sich beispielsweise in der Literatur.^[14,15]

¹²H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 185.^[62]

3. Ladungstransport über die Vakuumgrenzfläche

Beim Bombardement-induzierten Ionentransport (BIIT) wird mit Hilfe von thermionisch emittierten Teilchen (Ionen und prinzipiell auch Elektronen) die Probenoberfläche aufgeladen. Die geladene Probenoberfläche fungiert dann als Elektrode in einem Gleichstrom-Transportexperiment, um z.B. über das Ohm'sche Gesetz $I_{back} = \sigma \Delta \varphi_{sample}$ die Gleichstromleitfähigkeit σ aus dem gemessenen Rückseitenstrom I_{back} zu bestimmen. Es zeigt sich experimentell, dass die Beschleunigungsspannung U_{rep} der Teilchen proportional zum Potentialgefälle über die Probe $\Delta \varphi_{sample}$ ist. Allerdings handelt es sich bei $I_{back}(U_{rep})$ nicht um eine Ursprungsgerade mit $I_{back} = 0$ für $U_{rep} = 0$, sondern es tritt ein Versatz um einen Spannungsoffset $U_{offset} > 0$ auf (Abb. 3.1 rechts).

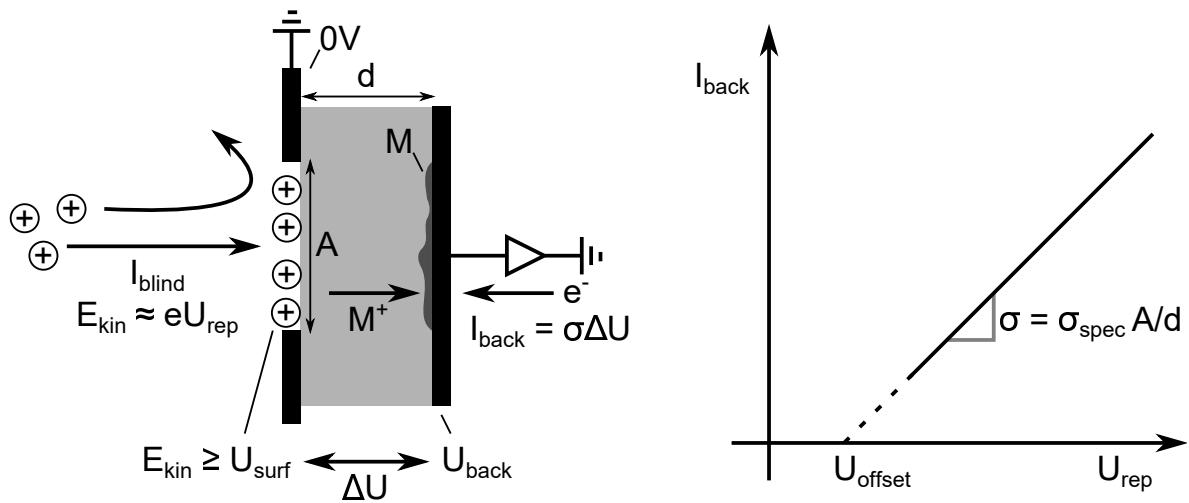


Abbildung 3.1.: Aufladung der Probenoberfläche (grau) durch einen Ionenstrahl definierter kinetischer Energie $E_{kin} \approx eU_{rep}$. Es entsteht so ein Potentialgefälle von maximal $\Delta U = U_{rep} - U_{back}$ zwischen Vorderseite und Rückseite der Probe, welches zeitlich konstant ist. Durch dieses kommt es zur Migration und Neutralisation von Metallionen M^+ an der Rückseitenelektrode. Der Neutralisationsstrom I_{back} wird gemessen und erlaubt einen Rückschluss auf die Gleichstromleitfähigkeit σ und die spezifische Leitfähigkeit σ_{spec} , sofern die beschossene Fläche A und die Probendicke d bekannt sind. Siehe auch Abschnitt 6.1.

Wird die Leitfähigkeit durch einen bekannten Referenzwiderstand σ_{ref} vorgegeben, so lässt sich zudem beobachten, dass die gemessene Leitfähigkeit σ_{BIIT} niedriger ist als σ_{ref} (siehe Kapitel 8.1).

Im Zuge dieser Arbeit soll ein theoretisches Modell entwickelt werden, um die bei BIIT- und BIIT-nahen Experimenten erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinien zu erklären. Hierzu sind einige thermodynamischen Grundlagen und Modelle nötig, die in diesem Kapitel besprochen werden sollen.

3.1. Elektronengas in einem Potentialtopf

Es wird im Folgenden für die Elektronen im Leitungsband eines Metalls von einem Elektronengas in einem Potentialtopf der Tiefe E_c ausgegangen.¹ Die Tiefe des Topfes E_c kommt durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitteratomen zustande. An diesem Potentialtopf kann durch eine Spannungsquelle von außen ein elektrostatisches Potential φ anliegen, sodass der Potentialtopf um die potentielle Energie $-e\varphi$ verschoben wird.

Gemäß der Fermi-Dirac-Statistik wird der Potentialtopf mit Elektronen befüllt, wobei jedes Energie-Niveau nur mit zwei Elektronen befüllt werden kann (Pauli-Prinzip). Die Zahl der Elektronen $N(E)$ im Energieintervall dE ist gegeben durch die Zustandsdichte $D(E)$ und die Fermi-Verteilung $f(E)$ ²

$$N(E)dE = 2D(E)f(E)dE \quad (3.1)$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\frac{E-E_F}{k_B T}) + 1} \quad (3.2)$$

Das bei $T = 0$ K höchste besetzte Energieniveau wird als Fermi-Energie E_F bezeichnet und entspricht in seiner physikalischen Bedeutung einem elektrochemischen Potential.³ In der Festkörperphysik wird gelegentlich der Abstand ζ zwischen Potentialtopfminimum E_c und E_F als chemisches Potential bezeichnet und hängt anders als die Konstante E_c davon ab, wie viele Elektronen sich im Topf befinden.⁴ Um Einheitlichkeit mit der Definition des elektrochemischen Potentials Gl. (2.16) zu erhalten, werden im Rahmen dieser Arbeit die Größen ζ und E_c zusammengefasst zu $\mu = \zeta + E_c$ - d.h. das chemische Potential μ wird einfach relativ zum Potentialtopfrand betrachtet und

¹E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 270-281.^[87]

²E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 274.^[87]

³E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 281, S. 270.^[87]

⁴E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 281.^[87]

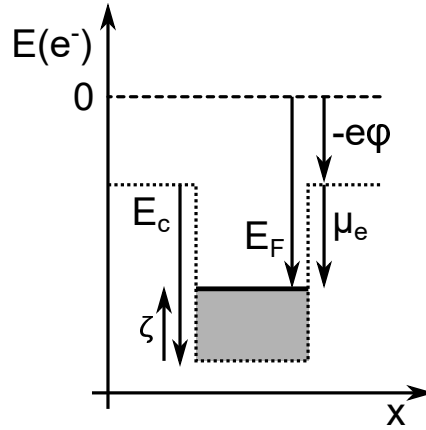


Abbildung 3.2.: Schematisches Energiediagramm eines Elektronengases in einem Potentialtopf. Abb. adaptiert nach ^[87].

nicht zum Potentialtopfminimum E_c . Das chemische Potential μ der Elektronen spiegelt somit die Wechselwirkung untereinander als auch mit den Gitteratomen wider.¹¹

3.2. Galvani-Spannung

Zunächst soll als konkretes Beispiel ein Elektron in einem einfachen elektronischen System z.B. einem Stück Kupferdraht dienen. Befindet sich der Draht im thermodynamischen Gleichgewicht, so gibt es zwischen zwei Punkten A und B auf dem Draht keinen makroskopischen Transport von Elektronen und damit keine Triebkraft ΔG (vgl. Abschnitt (2.4))

$$dG = \sum \tilde{\mu}_i dn_i = 0 \quad (3.3)$$

Dies ist nur gegeben, wenn das elektrochemische Potential der Elektrons an beiden Stellen gleich ist, sodass beim Teilchentransport $dn_{A \rightarrow B} = -dn_{B \rightarrow A}$ gilt:

$$\tilde{\mu}(A) = \tilde{\mu}(B) \quad (3.4)$$

$$\mu(A) + q\varphi(A) = \mu(B) + q\varphi(B) \quad (3.5)$$

$$\varphi(A) - \varphi(B) = -(\mu(A) - \mu(B))/q \quad (3.6)$$

Die Differenz der elektrostatischen Potentiale $\Delta\varphi$ hängt somit von dem Unterschied der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ an den Punkten A und B ab.⁵ Wenn es sich um ein homogenes Material handelt, ist $\mu_0(A) = \mu_0(B)$. Dies bedeutet, dass für ein Material

⁵Siehe auch W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.145-149. ^[76]

im elektrochemischen Gleichgewicht allgemein gilt, dass sämtliche Potentialdifferenzen durch entsprechende Konzentrationsunterschiede der Ladungsträger (Elektronen, Ionen, Löcher) ausgeglichen werden müssen (vgl. Gl. (2.13)). In Abschnitt 3.7 soll kurz auf das entstehende Konzentrationsprofil eingegangen werden.

Wird nun der Fall betrachtet, dass die Materialien A und B ungleich sind (z.B. Kupfer und Nickel), so ergibt sich aus Gl. (3.6) direkt, dass zwischen beiden Materialien ein elektrostatischer Potentialunterschied $\Delta\varphi$ herrschen muss: Da sich in verschiedenen Materialien die Konzentrationen an Elektronen und die Ladungsdichten der Atomkerne unterscheiden werden, so unterscheiden sich aufgrund der geänderten Wechselwirkung die μ_0 -Werte und damit die Fermi-Energien E_F der Elektronen. Daher werden Elektronen vom Material höherer E_F zum Material niedriger E_F fließen, bis sich beide Niveaus angeglichen haben.⁶ Sobald $E_F(A) = E_F(B)$ ist, verschwindet die Triebkraft $\nabla\tilde{\mu}$ für den Ladungstransport, obwohl die beiden Metalle nun gegeneinander aufgeladen sind.⁷ Diese Differenz der inneren elektrostatischen Potentiale (Galvani-Potentiale) wird auch als Galvani-Spannung $\Delta\varphi^{B-A} = \varphi_B - \varphi_A$ bezeichnet. Diese Größe ist messtechnisch nicht direkt zugänglich.

Bei einer Materialkette A-B-A werden zwei Potentialsprünge $\Delta\varphi_{AB} = -\Delta\varphi_{BA}$ auftreten, die einander kompensieren. Daraus folgt, dass die Summe der Galvani-Spannungen in einem geschlossenen Stromkreis sich zu null ergänzen.⁷ Wird versucht, klassisch mit einem Voltmeter die elektrostatische Spannungsdifferenz $\varphi(A) - \varphi(B)$ zwischen den beiden Metallen zu messen, so wird das Voltmeter 0 V anzeigen, da zwischen den Anschlussklemmen aus Material C keine elektrostatische Spannungsdifferenz herrscht. Noch bedeutender ist, dass ein Voltmeter für seine Spannungsmessung Elektronen z.B. über einen Widerstand fließen lässt und misst, wieviel Arbeit dabei verrichtet wurde. Im thermodynamischen Gleichgewicht $dG = 0$ kann das System allerdings keine Arbeit verrichten oder anders ausgedrückt wird kein gerichteter, messbarer Elektronenfluss auftreten, da $\nabla\tilde{\mu}_e = 0$. Anders ausgedrückt misst ein Voltmeter die Differenz zweier Fermi-Niveaus.^[72] Es ist wichtig, das bloße Vorliegen einer elektrostatischen Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ nicht mit einer unausgeglichene thermodynamischen Triebkraft $\nabla\tilde{\mu}$ zu verwechseln.⁸

⁶Die genaue Lage des angeglichenen Niveaus wird von der Größe der beiden verbundenen Systeme abhängen, siehe auch^[90]. Dies hat schlußendlich konzeptionell zur Folge, dass die Zustände „Ladungsträger im Vakuum vor einer emittierenden Oberfläche“ und „Ladungsträger im Vakuum in unendlichem Abstand“ energetisch unterschiedlich sind und entsprechend zu unterscheiden sind. Letzteres ist daher in der Praxis als Referenzniveau ungeeignet.

⁷E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 326-328.^[87]

⁸E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 344-346.^[87]

3.3. Volta-Spannung (Kontaktspannung)

Anstatt zwei Materialien direkt miteinander zu verbinden, können sie auch durch Vakuum voneinander getrennt sein und trotzdem ins elektrochemische Gleichgewicht kommen. Handelt es sich um zwei Metalle, so können beide thermionisch Elektronen emittieren. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, hängt von der Temperatur der Metalle ab, kann aber auch dadurch beschleunigt werden, dass die Metalle durch einen Draht verbunden werden.⁹

Aus dem vorherigen Abschnitt ist bekannt, dass sich eine Galvani-Spannung zwischen beiden Materialien aufbauen wird. Zwischen den beiden, durch Vakuum getrennten Oberflächen herrscht somit ein ortsabhängiges lineares Potentialgefälle (Plattenkondensator). Dieses unterscheidet sich allerdings von der Galvani-Spannung dadurch, dass an der Grenzfläche Metall-Vakuum andere Bindungsverhältnisse herrschen als im Volumen. Da das Metallgitter plötzlich einseitig endet, werden die Oberflächenatome eine andere Anordnung wählen als die Atome im Volumen. Die Elektroneutralität innerhalb des Volumens bedeutet, dass die Oberfläche geladen sein muss. Vor der Oberfläche entsteht aufgrund thermionischer Emission eine Wolke von Elektronen, sodass sich eine Doppelschicht ausbildet, die Elektroneutralität auch an der Oberfläche sicherstellt. Der dadurch entstandene Potentialsprung kann aber z.B. durch Gasadsorption verändert sein.⁹

Alles in allem wird somit aufgrund der Doppelschichten an jeder Grenzfläche Material-Vakuum ein Potentialsprung auftreten, der nicht mit der Galvani-Spannung zu verwechseln ist (vgl. Abb. 3.3). Das messbare Potentialgefälle über das Vakuum wird als Volta-Spannung bzw. Kontaktspannung¹⁰ bezeichnet. Sie entspricht der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten $\Psi_A - \Psi_B$.¹¹ Sie kann durch beispielsweise durch eine Bremsfeld-Messung (Abschnitt 3.5) oder eine Kelvin-Sonde bestimmt werden. Bei letzterem Experiment wird sich zur Nutze gemacht, dass zwei gegenüber befindliche Metalloberflächen einen Kondensator bilden.¹² Da die Oberflächen wie eben erklärt gegeneinander aufgeladen sind, herrscht zwischen ihnen ein elektrisches Feld $d(e\Delta\varphi_{vac})/dx = d(\Psi_A - \Psi_B)/dx$. Dieses wiederum setzt voraus, dass an den beiden Oberflächen ein Ladungsüberschuss bzw. -mangel vorliegt. Die Fähigkeit eines Kondensators, bei einer gegebenen Spannung $\Delta\varphi_{vac}$ eine Ladung Q zu speichern, wird als elektrische Kapazität $C = Q/\Delta\varphi_{vac}$ bezeichnet und ist im antiproportional zum Abstand d : $C \sim \frac{1}{d}$. Wird der

⁹E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 329-332.^[87]

¹⁰E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 331.^[87]

¹¹Siehe auch W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.145-149.^[76]

¹²E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 355f.^[87]

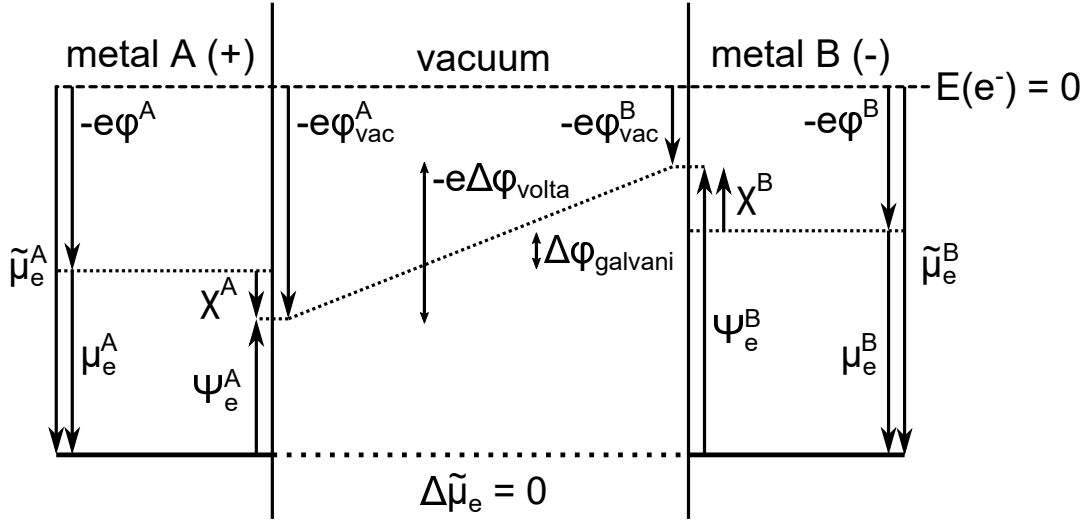


Abbildung 3.3.: Illustration zum Unterschied zwischen Galvani-Spannung $\Delta\varphi_{galvani} = \varphi^B - \varphi^A$ und Volta-Spannung $-e\Delta\varphi_{volta} = -e(\varphi_{vac}^B - \varphi_{vac}^A) = \Psi_e^B - \Psi_e^A$. Zwei Metalle mit unterschiedlicher elektronischer Austrittsarbeit Ψ_e^i seien im thermodynamischen Gleichgewicht (d.h. $E_F = const$ bzw. $\Delta\tilde{\mu} = 0$). Hierdurch sind die Metalle gegeneinander aufgeladen. Die Potentialdifferenz im Vakuum vor den beiden Oberflächen $\Delta\varphi_{volta}$ unterscheidet sich von der Differenz in den Volumina $\Delta\varphi_{galvani}$ durch die Oberflächendipole χ^i : $\varphi_{vac}^i = \varphi^i + \chi^i$. Abb. adaptiert nach [87], S. 330.

Abstand der Oberflächen verändert, so fließt eine messbare Ladung Q über den äußeren Stromkreis.

Es wird nun über denselben Stromkreis eine Kompensationsspannung U_c zwischen beiden Oberflächen angelegt. Hierdurch wird die Ladung auf den Oberflächen ebenfalls verändert. Sobald $U_c = \Delta\varphi_{vac}$ ist, sind die Oberflächen gegeneinander entladen ($Q = 0$) und eine Veränderung des Abstands bewirkt keinen Stromfluss mehr. In diesem Fall ist der Potentialabfall zwischen den Oberflächen null geworden und mit U_c lässt sich auf die Differenz der Austrittsarbeiten zurückschließen.

Aus der obigen Diskussion von Galvani- und Volta-Spannung folgt im Übrigen die wichtige Erkenntnis, dass das Substrat unter dem emitierenden Material keinen Einfluss auf dessen Austrittsarbeit hat, solange es sich bei dem Material nicht bloß um wenige Monolagen handelt. Dementsprechend ist auch die Volta-Spannung unabhängig von dem Trägermaterial. ¹³

¹³W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.148-149. [76]

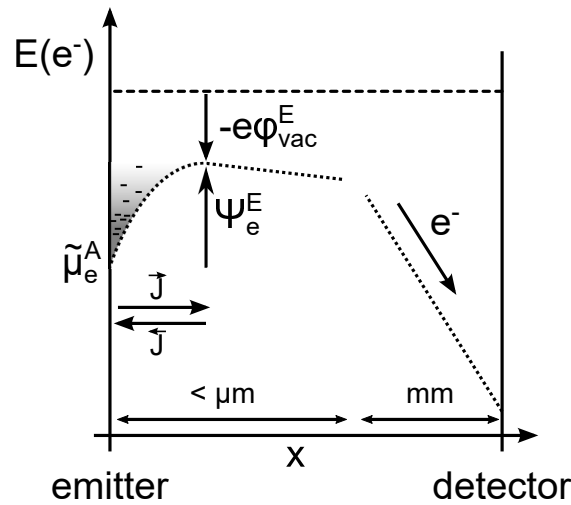


Abbildung 3.4.: Schematisches Energiediagramm für die Emission.

3.4. Thermionische Emission

3.4.1. Herleitung der Richardson-Dushman-Gleichung

Im Folgenden soll der physikalische Hintergrund der Richardson-Dushman-Gleichung für die thermionische Emission betrachtet werden. Die Darstellung dieses Sachverhalts erfolgt nach Schottky¹⁴ und Spenke.¹⁵ Die im Folgenden gezeigte Aufteilung in einzelne Teilchenflüsse könnte konzeptionell ein geeignetes Werkzeug sein, um die Strom-Spannungs-Kennlinien in BIIT-Experimenten theoretisch zu beschreiben (vgl. ¹⁶). Für eine Anwendung desselben Ansatzes auf die Kennlinie von Halbleiterdioden sei auf obiges Werk verwiesen.¹⁷

Bei der thermionischen Emission treten Ladungsträger z.B. Elektronen thermisch aktiviert aus dem emittierenden Festkörper in das Vakuum hinaus. Aufgrund ihrer Geschwindigkeitsverteilung besitzen immer einige Elektronen ausreichend kinetische Energie, um das anziehende Potential des Festkörpers zu verlassen.¹⁴ Durch die Emission bleibt eine positive Oberflächenladung auf dem Festkörper zurück, sodass das Vakuum direkt vor der Oberfläche gegenüber der Oberfläche selbst nun negativ geladen ist. Es entsteht somit eine Potentialbarriere, welche den weiteren Austritt von Elektronen behindert. Im thermodynamischen Gleichgewicht hat sich eine Elektronenwolke vor dem Körper gebildet, für die gilt, dass der Teilchenfluss \overleftarrow{J}_T der Elektronen von der Wolke zur Oberfläche genau so groß ist wie der Fluss \overrightarrow{J}_T von Oberfläche zu Wolke.¹⁴

¹⁴W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.29-46. ^[76]

¹⁵E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S.331-333. ^[87]

¹⁶J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 271-279. ^[53]

¹⁷E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S.77-83. ^[87]

Wenn die Dichte des Elektronengases sehr niedrig und die Wechselwirkung der Teilchen untereinander damit vernachlässigbar ist, so lässt es sich als ideales Gas beschreiben. Die Größe des Flusses \overleftarrow{J}_T ergibt sich dann durch die einfache kinetische Überlegung, wie häufig ein ideales Gas mit einer Oberfläche stößt. Quantitativ lässt sich die Annahme eines idealen Gases damit ausdrücken, dass die kinetische Energie um einen Faktor 100 größer als die potentielle Energie durch Coulomb-Wechselwirkung ist. Dies gilt für Stromdichten unter 10 A/cm^2 .¹⁴ Die geringe Konzentration im Vakuum bedeutet zudem, dass für die dortigen Ladungsträger die Boltzmann-Statistik statt der Fermi-Statistik angewendet werden darf.

Wie hoch ist der Teilchenfluss \overleftarrow{J}_T von Wolke zu Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht? Die Stoßrate des Gases $z/\Delta t$ mit der Oberfläche ergibt sich aus der mittleren Geschwindigkeit \bar{v}_x in Richtung Oberfläche, der Teilchendichte im Elektronengas n_{vac} und der im Zeitraum Δt getroffenen Fläche A :

$$\overleftarrow{J}_T = \frac{z}{\Delta t \cdot A} = \bar{v}_x n_{vac} \quad (3.7)$$

$$\bar{v}_x = \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x \quad (3.8)$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_x der Gasteilchen hängt von deren Masse m und der Temperatur T ab. Hierzu wird angenommen, dass die Geschwindigkeiten normalverteilt sind. Die Varianz beträgt $\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$ und die anfängliche Driftgeschwindigkeit $\mu = 0$ (eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung).¹⁸

$$f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(v - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.9)$$

Die für $f(v_x)$ relevante Temperatur soll die des Emitters sein, wozu angenommen werden muss, dass es auf dem Weg zwischen der Oberfläche und Wolke nicht zu Stößen der Teilchen untereinander kommt. Wird angenommen, dass sich die Gaswolke etwa $1 \mu\text{m}$ von der Oberfläche entfernt befindet, so reicht bei einer Stromdichte $J_Q = eJ_T = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ die hieraus resultierende freie Weglänge $\lambda = 30 \mu\text{m}$ selbst noch bei Kaliumionen aus.¹⁴

Zur Lösung des Integrals Gl. (3.8) wird substituiert ($v_x = u\sigma = u\sqrt{2k_B T/m}$) und dann integriert. Es wird von Null integriert, da nur Teilchen, die sich Richtung Ober-

¹⁸Alternativ lässt sich aus dem geläufigeren 3D Fall herleiten, wobei dann für v_y und v_z von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert wird. Es wird dasselbe Ergebnis erhalten.

fläche bewegen, zu \overleftarrow{J}_T beitragen:

$$\bar{v}_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T/m}} \cdot (\sqrt{2k_B T/m})^2 \cdot \int_0^\infty u \exp(-u^2) du \quad (3.10)$$

$$= \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \cdot [-\exp(-u^2)]_0^\infty / 2 \quad (3.11)$$

$$= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (3.12)$$

Die Elektronenwolke im Vakuum stellt einen angeregten Zustand dar. Die Konzentration der Wolke n_{vac} wird daher davon abhängen, wie viele Teilchen sich im Grundzustand befinden und wie hoch die thermisch zu überwindende Energiebarriere ist (Boltzmann-Statistik). Im thermodynamischen Gleichgewicht muss das elektrochemische Potential der Ladungsträger im Vakuum denselben Wert besitzen wie im emittierenden Material.

$$\tilde{\mu}_e^M = \tilde{\mu}_e^{vac} \quad (3.13)$$

Aus der Definition des elektrochemischen Potentials Gl. (2.16) folgt für die Wolke unter Anwendung der Boltzmann-Statistik ¹⁹

$$\tilde{\mu}_e^{vac} = \mu_e^{vac} - e\varphi^{vac} = 0 + k_B T \ln\left(\frac{n_{vac}}{N}\right) - e\varphi^{vac} \quad (3.14)$$

$$\Leftrightarrow n_{vac} = N \exp([\tilde{\mu}_e^{vac} + e\varphi^{vac}]/kT) = N \exp(-\Psi_e/kT) \quad (3.15)$$

Die Teilchendichte n_{vac} der Elektronenwolke hängt somit von der effektiven Zustandsdichte ²⁰ N im Festkörper (FK) und der Höhe zu überwindenden Energiebarriere Ψ_e ab. Diese wird als Austrittsarbeit bezeichnet und ist für Elektronen definiert als

$$\tilde{\mu}_e^{FK} = -\Psi_e - e\varphi^{vac} \quad (3.16)$$

Sie stellt somit die Differenz der potentiellen Energie zwischen der Fermi-Energie $\tilde{\mu}_e^{FK}$ des Festkörpers und dem Vakuum direkt vor dem Festkörper dar. ¹⁵ Analog lässt sich eine Austrittsarbeit für Kationen definieren, wobei berücksichtigt werden muss, dass sich das Vorzeichen der potentiellen Energie $E_{pot} = q\varphi^{vac}$ umdreht:

$$\tilde{\mu}_{ion}^{FK} = -\Psi_{ion} + e\varphi^{vac} \quad (3.17)$$

¹⁹E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 331-333 und S. 275. ^[87]

²⁰„Zahl von Zuständen pro Einheit des Potentialtopfvolumens“, siehe E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 273f. ^[87]

Durch Einsetzen der mittleren Geschwindigkeit \bar{v}_x Gl. (3.12) und der Teilchendichte n_{vac} in die Gleichung für den Fluss \overleftarrow{J}_T von Wolke zur Oberfläche (Gl. (3.7)) ergibt sich nun

$$\overleftarrow{J}_T = \bar{v}_x n_{vac} \quad (3.18)$$

$$= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} N \exp(-\Psi_e/kT) \quad (3.19)$$

Da für Elektronen die Zustandsdichte N proportional zu $T^{3/2}$ ist (Fermi-Dirac-Verteilung), folgt durch Einsetzen die Richardson-Dushman-Gleichung

$$J_Q = AT^2 \exp(-\Psi_e/kT) \quad (3.20)$$

mit der Richardson-Konstante $A = \frac{4\pi em k_B^2}{h^3}$.¹⁵

Im Gleichgewicht sind die Flüsse von und zur Oberfläche gleich groß ($\vec{J}_T = \overleftarrow{J}_T$). Zu beachten ist, dass bei der experimentellen Messung der Stromdichte $J_Q = e \vec{J}_T$ sämtliche Elektronen, die die Oberfläche verlassen, auf die Detektorplatte treffen. Das bedeutet, dass der Fluss an Elektronen zurück zum Emitter \overleftarrow{J}_T auf null reduziert wird und kein thermodynamisches Gleichgewicht mehr vorliegt.¹⁵ Verschärfend wird der Emitter in der Praxis viel heißer als der Detektor sein. Gl. (3.20) kann somit nur dann gelten, wenn der Emissionsfluss \vec{J}_T nicht von den auf den Emitter auftreffenden Elektronen beeinflusst wird. Es dürfen zum Beispiel durch das Auftreffen keine Sekundärelektronen emittiert werden, was für Energien $k_B T < 4 \text{ eV}$ angenommen werden kann.¹⁴

Die Auftragung von $\ln(J_Q/T^2)$ gegen $\frac{1}{T}$ nach Gl. (3.20) sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Austrittsarbeit der Elektronen Ψ_e gewinnen lässt. Es wurde experimentell beobachtet, dass ein solcher Zusammenhang auch für die Emission von Ionen gilt, sowohl aus Reinmetallen^[29] als auch aus Verbindungen z.B. Alumosilikaten.^[45,78,79]

Bei einer solchen Messung nach der Richardson-Dushman-Gleichung handelt es sich um eine Absolutbestimmung der Austrittsarbeit. Die vorher erwähnte Kelvin-Sonden-Methode und die im nächsten Abschnitt besprochene Bremsfeld-Methode hingegen liefern nur Austrittsarbeiten relativ zu einem anderen Material.

Es sei angemerkt, dass im Falle von Metallen die thermionische Austrittsarbeit Gl. (3.16) und die photoelektrische Austrittsarbeit identisch sind. Wenn jedoch hingegen wie bei Halbleitern die Fermi-Energie in einer Bandlücke liegt, so muss zwischen den beiden Größen unterschieden werden. Die obige Beschreibung gilt auch für Halblei-

ter. Zu beachten ist allerdings, dass in einem Halbleiter die thermische Austrittsarbeit temperaturabhängig ist, da dort die Fermi-Energie von der Temperatur abhängt.^[21]

3.4.2. Thermionische Emission von Mo^+

Die Emission von Elektronen aus einem heißen Metallfilament (z.B. W oder Mo) ist allgemein bekannt. Allerdings werden bei entsprechend hohen Temperaturen (2100 K.. 2600 K) auch messbare Mengen an Ionen aus dem Filament emittiert, was aber in der Praxis nur für sehr wenige Elemente gelingt.^[22] Hierzu findet sich unter anderem eine Arbeit von Grover, der die Emission von Mo^+ aus einem Molybdän-Filament untersucht hat.^[29] Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels Massenselektion gezielt sichergestellt, dass der gemessene Ionenstrom durch Mo^+ entsteht und nicht auf die Emission von Alkalimetall-Verunreinigungen zurückzuführen ist. Experimentell wird eine ionische Austrittsarbeit von $\Psi_{\text{ion},\text{Mo}}^{\text{Mo}} = 9 \pm 0.1 \text{ eV}$ und elektronische von $\Psi_e^{\text{Mo}} = 4.2 \text{ eV}$ beobachtet. Letztere ist etwas unterhalb des heutzutage tabellierten Werts von 4.6 eV.^[67]

Die Neutralisation eines Metallions an einer Metallelektrode kann als umgekehrter Prozess zur Emission eines Metallions aus einem Metallverbund gesehen werden. Der bereits erwähnte Spannungsoffset U_{offset} in der Strom-Spannungs-Charakteristik könnte somit mit diesem Prozess zusammenhängen. Dies wird später in der Arbeit für die Messungen an einem experimentellen Modellsystem für BIIT relevant (Kapitel 9).

Thermodynamisch kann man folgenden Born-Zyklus aufstellen:^{[29] 23}

1. Das Metallatom befinde sich auf der Oberfläche des Metalls i .
2. Es desorbiert thermisch ($\Delta_{\text{at}} G_M^i$) und entfernt sich unendlich weit von der Metallelektrode, ohne das hierzu weitere Energie nötig ist ($\Delta_{\text{trans}} G^{\text{atom}} = 0$).
3. Es wird ionisiert ($\Delta_{\text{ion}} G^M$), sodass ein Ion und ein Elektron im Vakuum vorliegen. Ihr Abstand ist sehr groß.
4. Das Elektron wird in das Metall zurückgebracht (Ψ_e^i). Dieser Prozess ist umgekehrt zur thermionischen Emission des Elektrons.
5. Würde nun das Ion zurück auf die Oberfläche gebracht werden ($\Psi_{\text{ion},M}^i$), ist der Anfangszustand erreicht.

²¹E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S.334-336. ^[87]

²²W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.67-73. ^[76]

²³W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.64-67. ^[76]

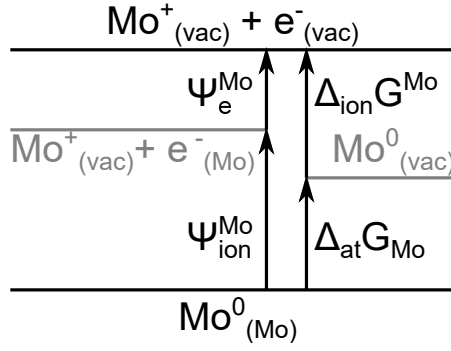


Abbildung 3.5.: Illustration des Born-Haber-Kreisprozesses für die Emission von Mo^+ aus Molybdän-Metall (siehe Gl. (3.21)).

Mathematisch ausgedrückt²³ gilt daher, dass die Summe der Austrittsarbeiten der Summe aus Ionisationsenergie $\Delta_{ion} G^M$ und Verdampfungsenthalpie $\Delta_{at} G^i_M$ entsprechen muss:

$$\Psi_e^i + \Psi_{ion,M}^i = \Delta_{at} G^i_M + \Delta_{ion} G^M \quad (3.21)$$

Für Molybdän wird $\Delta_{at} G^{Mo}_M = 6.3 \text{ eV}$ und $\Delta_{ion} G^{Mo} = 7.2 \text{ eV}$ gefunden, was in seiner Summe (13.5 eV) gut mit der Summe der Austrittsarbeiten (13.2 eV) übereinstimmt.^[29] Für weitere Reinelemente berechnet fällt auf, dass die ionische Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^i$ in der Regel doppelt so hoch ist wie die elektronische Ψ_e^i .²³

Dieser thermodynamische Kreis kann nun mit der Definition der Austrittsarbeit verglichen werden. Die Summe der Austrittsarbeiten kann mit Gl. (3.16) und Gl. (3.17) umgeschrieben werden zu

$$\Psi_e^i + \Psi_{ion,M}^i = -(\tilde{\mu}_e^{FK} + e\varphi^{vac}) - (\tilde{\mu}_{ion}^{FK} - e\varphi^{vac}) \quad (3.22)$$

$$= -(\tilde{\mu}_e^{FK} + \tilde{\mu}_{ion}^{FK}) \quad (3.23)$$

Das Ion und das Elektron verspüren direkt vor der Oberfläche des Metalls dasselbe Potential φ^{vac} im Vakuum. Die Elektronen und die Ionen M^+ auf der Oberfläche werden im elektrochemischen Gleichgewicht mit den dort befindlichen Atomen sein. Das bedeutet, dass die Summe der beiden elektrochemischen Potentiale das chemische Potential des Atoms auf der Oberfläche ergibt:²⁴

$$M_{FK} \rightleftharpoons M_{FK}^+ + e_{FK}^- \quad (3.24)$$

$$\mu_M^{FK} = \tilde{\mu}_e^{FK} + \tilde{\mu}_{ion}^{FK} \quad (3.25)$$

$$= -(\Psi_e^i + \Psi_{ion,M}^i) \quad (3.26)$$

²⁴J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 403.^[53]

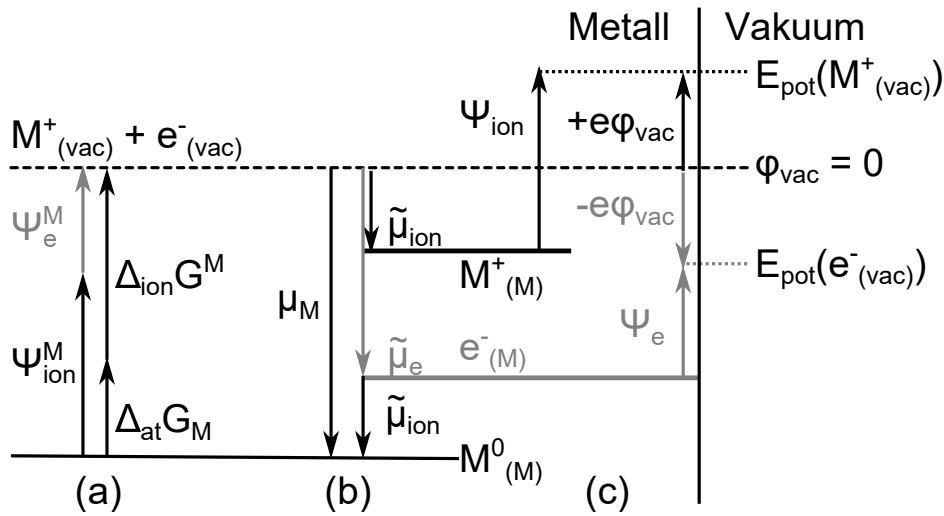


Abbildung 3.6.: Energieschema mit den für die Arbeit relevanten Größen. Die Abbildung basiert auf a.) dem Emissions-Kreisprozess Gl. (3.21), b.) dem lokalen elektrochemischen Gleichgewicht $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ Gl. (3.25) und c) der Definition der elektronischen bzw. ionischen Austrittsarbeit Gl. (3.16) bzw. (3.17). φ_{vac} ist das Potential des Vakuums direkt vor der Metalloberfläche und wurde willkürlich gewählt. Durch Wahl der beiden Austrittsarbeiten ergibt sich anschließend aus obigen Gleichungen das restliche Schema.

Dies erlaubt es nun, ein Energieschema aufzustellen, dass die für diese Arbeit relevanten Gleichungen (3.16) bzw. (3.17), (3.21) und (3.25) widerspiegelt (Abb. 3.6). Da es zwischen Ionen und Elektronen zu einem Vorzeichenwechsel in der potentiellen Energie $E_{pot} = q\varphi^{vac}$ kommt, musste willkürlich ein Nullniveau für die Energie festgelegt werden. Es wurde $E_{pot} = q\varphi^{vac} = 0$ gewählt. Sollen sich zwei gegenüberstehende Elektroden verglichen werden, muss selbstverständlich dasselbe willkürlich gewählte Nullniveau gewählt werden.²⁵ Als ein experimentell leicht zugängliches Referenzniveau kann die Fermi-Energie $\tilde{\mu}_e^{FK}$ verwendet werden, da zwei Elektroden im elektrochemischen Gleichgewicht dieselbe Fermi-Energie besitzen (Abschnitt 3.2). Ein Auslenken aus diesem Gleichgewicht ist wiederum als Spannung messbar.^[72]

3.5. Bremsfeld-Messung (Retarding Field Energy Analysis, RFEA)

Bei der obigen Herleitung der Richardson-Dushman-Gleichung wurde davon ausgegangen, dass die höchste Barriere, die die Ladungsträger thermisch zu überwinden haben, die Austrittsarbeit des Emitters Ψ_j^E darstellt. Dementsprechend ergab sich die Ladungs-

²⁵E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S.323.^[87]

trägerdichte n_{vac} aus einem Boltzmann-Ansatz (Gl. (3.15)). Diese Barriere befindet sich für Elektronen etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ vor der Oberfläche.^[76]

Bei einer Messung gemäß der Richardson-Dushman-Gleichung wird Ψ_j^E als höchste Barriere sichergestellt, indem für Elektronen eine positive Spannung U_{RF} an die Detektorplatte angelegt wird. Alternativ könnte selbstverständlich eine negative Beschleunigungsspannung (Repellerspannung) U_{rep} an den Emitter angelegt werden.

Was passiert jedoch, wenn die Spannung an der Detektorplatte klein oder negativ gewählt wird? In dem Fall ist es möglich, dass die Ladungsträger zusätzlich zur Austrittsarbeit aus dem Emitter Ψ_j^E noch eine zusätzliche Potentialbarriere $\Delta E_{pot}^{vac} = q(\varphi^{vac,D} - \varphi^{vac,E})$ erklimmen müssen, um den Detektor zu erreichen. Hierzu müssen die Ladungsträger, welche den Emitter verlassen haben und sich nun vor der Oberfläche befinden, noch eine zusätzliche kinetische Mindestenergie $E_{kin,min} = \Delta E_{pot}^{vac}$ in Richtung des Detektors besitzen. In Abb. 3.7 ist die zugrunde liegende Situation in einem Energieschema dargestellt.²⁶

Mathematisch ausgedrückt ändern sich schlicht die Integrationsgrenze in Gl. (3.11): Statt von $v_x = 0$ muss die Geschwindigkeitsverteilung nun von $v_{x,min} = \sqrt{2E_{kin,min}/m}$ integriert werden. Alle Teilchen, die die Mindestenergie $E_{kin,min}$ besitzen, werden den Detektor erreichen. Wird die neue Integrationsgrenze durch Substitution umgerechnet, so ergibt sich $u_{min} = v_{x,min}/\sqrt{2k_B T/m} = \sqrt{E_{kin,min}/k_B T}$ und damit als Lösung

$$\bar{v}_{x,min} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \cdot \left[-\exp(-u^2) \right]_{u_{min}}^{\infty} \quad (3.27)$$

$$= \bar{v}_x \cdot \exp(-E_{kin,min}/k_B T) \quad (3.28)$$

$$J_Q = J_{Q,0} \cdot \exp(-E_{kin,min}/k_B T) \quad (3.29)$$

Der detektierte Strom J_{det} fällt somit exponentiell ab, wenn die Barriere wächst und damit $E_{kin,min}$ steigt. Er kann maximal den Wert des Sättigungsstroms $J_{Q,0} = J_{RD}$ nach der Richardson-Dushman-Gleichung annehmen (d.h. alle Teilchen werden detektiert).

Wo befindet sich der kritische Wert der angelegten Bremsspannung (Retarding Field) U_{RF}^0 , an dem der Wechsel von Sättigungsstrom zu exponentiellem Abfall stattfindet? Der Grenzfall, an dem $\Delta E_{pot}^{vac} = 0$ ist, liegt dann vor, wenn die elektrostatische Potentialdifferenz im Vakuum $\Delta\varphi^{vac,D-E} = \varphi^{vac,D} - \varphi^{vac,E}$ null ist (Abb. 3.7 mittig).

²⁶E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S.350-355. ^[87]

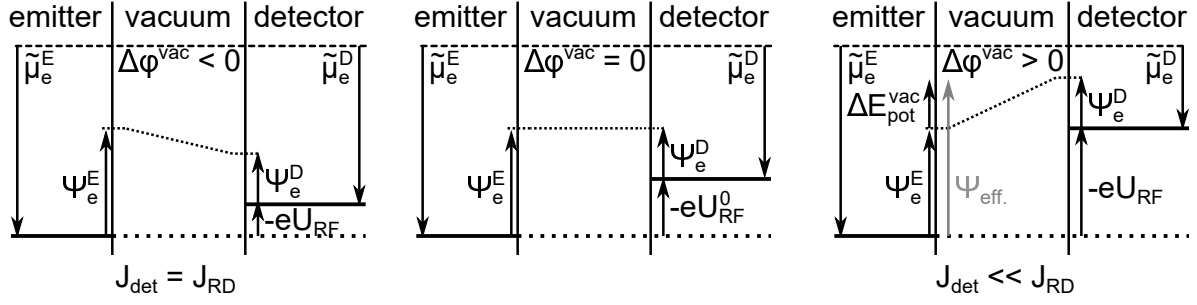


Abbildung 3.7.: Fallunterscheidung bei Messung eines Emissionsstroms. Liegt keine oder nur eine niedrige Bremsspannung U_{RF} an, so müssen die Elektronen maximal die Energiebarriere Ψ_e^E überwinden, um detektiert zu werden (links). Es wird der Sättigungsstrom nach Richardson-Dushman-Gleichung gemessen. Bei einer hohen Bremsspannung muss nach der Emission zusätzlich noch die Potentialdifferenz im Vakuum $\Delta E_{pot}^{vac} = q\Delta\varphi^{vac}$ thermisch überwunden werden: Der detektierte Strom fällt exponentiell ab und es wird eine effektive Austrittsarbeit $\Psi_{eff} = \Psi_e^D - eU_{RF}$ gemessen (rechts). Mittig ist der Grenzfall gezeigt, an der die Bremsfeldkurve ihren Knick hat: $-eU_{RF} = \Psi_e^E - \Psi_e^D$, vgl. Abb. 3.8. Adaptiert nach^[87], S. 351.

Wird Abb. 3.7 genauer betrachtet, gilt dann gerade

$$\Psi_e^E + q\Delta\varphi^{vac,D-E} = \Psi_e^D + qU_{RF} \quad (3.30)$$

$$-eU_{RF}^0 = \Psi_e^E - \Psi_e^D \quad (3.31)$$

und somit, dass die angelegte Bremsspannung U_{RF}^0 der Volta-Spannung entspricht. Es wird bei einer Bremsfeldmessung somit der in Abb. 3.8 gezeigte Kurvenverlauf $I(U_{RF})$ erwartet.

Es ist hierbei wichtig darauf hinzuweisen, dass in der Praxis aufgrund des Signaluntergrunds die Ableitung dI/dU_{RF} mitunter einer verzerrten Gauß-Verteilung ähnelt, in Wirklichkeit aber wie eben gezeigt eine Exponentialfunktion vorliegt (siehe auch Abb. 8.15 auf S. 167 und Abb. 10.5 auf Seite 216). Die exponentielle Verteilung in der Energiedomäne darf nicht mit der gaußförmigen Geschwindigkeitsverteilung Gl. (3.9) verwechselt werden. Dementsprechend ist die Breite dieser scheinbaren Gauß-Verteilung auch nicht die mittlere thermische Energie $\langle E_{kin,x} \rangle = \frac{1}{2}k_B T$ nach dem Gleichverteilungssatz. Sollten die Teilchen eine anfängliche Driftgeschwindigkeit $\mu \neq 0$ haben (z.B. in einem Plasma), dann verändert sich entsprechend die Integration von Gl. (3.9) und es wird in der Energiedomäne ein sigmoidaler Verlauf erhalten (Fehlerfunktion $\text{erf}(-\frac{(v-\mu)^2}{2\sigma^2}))$).

Es ist zu berücksichtigen, dass bei einer Bremsfeldmessung nicht die gesamte kinetische Energie eines Teilchens gemessen wird, sondern ausschließlich die Komponente senkrecht zu den bremsenden Äquipotentialflächen (d.h. hier $E_{kin,x}$).

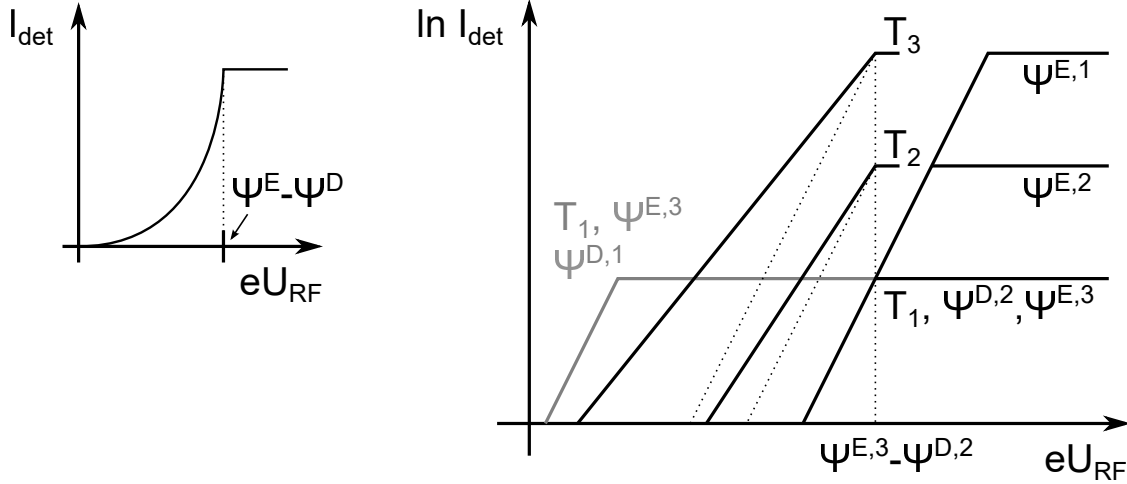


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung des idealen Verlaufs von Bremsfeld-Messkurven $I_{det}(U_{RF})$ für Elektronen. Links die Messkurve in linearer Darstellung, rechts eine logarithmische Darstellung mit Variation von Parametern. Die Temperatur wird erhöht (T_1 nach T_3) oder die Austrittsarbeit von Emittor bzw. Detektor verringert ($\Psi^{E,3}$ nach $\Psi^{E,1}$, bzw. $\Psi^{D,2}$ nach $\Psi^{D,1}$). Es sei darauf hingewiesen, dass gegen $+eU_{RF}$ aufgetragen wurde und Spannungen $U_{RF} < 0$ am Detektor für Elektronen bremsend wirken. Abb. rechts adaptiert nach [4].

Ist ein Strahl monoenergetischer Teilchen (d.h. identische $\sum E_{kin,i}$) unzureichende kollimiert, so verschmiert allein dies bereits die erwartete plötzliche Kante in der Bremsfeldkurve. Die Energieauflösung hängt somit vom Akzeptanzwinkel des Analysators ab. [84,85]

Das Messen eines gerichteten Elektronenstroms vom Emittor zum Detektor erfordert, dass die Elektronen eine Triebkraft dafür besitzen. Wurden die Elektronen photoelektrisch aus dem Emittor entfernt (z.B. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, UPS), so gibt es für $T = 0\text{ K}$ einen eindeutigen Fall, ab wann keine (d.h. null) Elektronen mehr den Detektor erreichen: Wenn die Photonenenergie $E_p = h\nu$ nicht ausreicht, um ein Elektron von der Fermi-Energie $\tilde{\mu}_e^{FK}$ über die Barriere $\Psi_e^D + qU_{RF}$ anzuheben. [12]
²⁶ Umgekehrt ist bei U_{RF}^0 gerade der Fall gegeben, dass die höchste Barriere Ψ_e^E ist und der Strom unabhängig von der angelegten Spannung wird (aber selbstverständlich nicht von E_p).

Wird thermionisch emittiert, so ist in der Regel der Emittor heißer als der Detektor. Ein messbarer Gesamtstrom ergibt sich bereits aus der Überlegung, dass bei selber

elektronischer Austrittsarbeit und selber Fermi-Energie mehr Elektronen den Emitter verlassen als den Detektor. Angenommen, es wird als Detektor und Emitter das gleiche Material verwendet und nur deren Temperaturen sind unterschiedlich:

Welche Bremsspannung U_{RF}^T ist nötig, um dafür zu sorgen, dass eine identische Zahl an Elektronen vom Emitter zum Detektor fließen wie in umgekehrter Richtung? In dieser Situation wäre der über das Vakuum fließende Gesamtstrom null. Es wird die Richardson-Dushman-Gleichung (3.20) unter Berücksichtigung einer Bremsspannung $U_{RF} < 0$ am Detektor (Gl. (3.29)) für Emitter und Detektor gleichgesetzt:

$$\begin{aligned} J_Q^E &= J_Q^D \\ AT_E^2 \exp(-\Psi_e/k_B T_E) \exp(eU_{RF}^T/k_B T_E) &= AT_D^2 \exp(-\Psi_e/k_B T_D) \\ T_E^2/T_D^2 &= \exp((\Psi_e - eU_{RF}^T)/k_B T_E - \Psi_e/k_B T_D) \\ k_B T_E \ln(T_E^2/T_D^2) &= -eU_{RF}^T + \Psi_e(1 - T_E/T_D) \\ eU_{RF}^T &= \Psi_e(1 - T_E/T_D) - k_B T_E \ln(T_E^2/T_D^2) \end{aligned}$$

Für $T_E = 1200 \text{ K}$ ($k_B T_E/e = 103.5 \text{ mV}$), $T_D = 300 \text{ K}$ und $\Psi_e = 5 \text{ eV}$ folgt $U_{RF}^T = -3\Psi_e - 0.287 \text{ V} = -15.3 \text{ V}$, d.h. es müsste für einen Elektronengesamtstrom von null eine Bremsspannung von etwa -15 V angelegt werden. Der detektierte Strom beträgt allerdings bei ein zusätzlichen Barriere von $5k_B T_E/e = 518 \text{ mV}$ bereits nur noch $e^{-5} = 0.7\%$ des Sättigungsstroms. Der Zustand, der im Experiment als nicht-detektierbarer Strom beobachtet wird, liegt somit etwa 14.5 V neben dem tatsächlichen Gleichgewichtszustand. Der Umstand, dass es sich in der Praxis um ein nicht-isothermes System handelt, erschwert also die theoretische Beschreibung. Für die Bestimmung des Abknickens der Bremsfeldkurve (Abb. 3.8) hingegen sollte die Emission des Detektors wegen $J_Q^E \gg J_Q^D$ vernachlässigbar sein und in guter Näherung Gl. (3.31) gelten.

Obiges Ergebnis für U_{RF}^T ist sehr groß. Es stellt sich somit prinzipiell die weiterführende Frage, wie in einem typischen Aufbau mit thermionischen Emittern mit möglicherweise auftretenden Thermospannungen $\Delta\tilde{\mu}_e^{therm}$ umzugehen ist.²⁷ Gegenüber einem typischen Thermoelement liegt in diesem Falle der Temperaturgradient $T^E - T^D$ nicht nur in Metallen vor, sondern über das Vakuum.^[16,72] Die Thermospannung soll im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht diskutiert werden.

Das Vorliegen einer unbekannten Thermospannung macht es schwierig, über eine gemessene Volta-Spannung und eine bekannte Austrittsarbeit des Emitters Ψ^E auf den Absolutwert der Austrittsarbeit des Detektors Ψ^D zurückzuschließen.²⁸ In der Regel

²⁷siehe W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.155ff. ^[76]

²⁸siehe W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.152f. ^[76]

wird eine Relativmessung durchgeführt, d.h. eines der beiden Materialien wird geändert und der Einfluss auf die Volta-Spannung analysiert.

Eine Möglichkeit, um mit der Thermospannung umzugehen, könnte das Verwenden eines drei Elektroden-Aufbaus sein, bei dem zwischen heißem Emitter und kaltem Detektor ein (kaltes) Netz eingefügt wird. Wird sowohl an Netz als auch Detektor eine Bremsspannung U_i angelegt und der auf das Bauteil treffende Strom gemessen, so ist I_{mesh}/I_{det} konstant, sofern U_{mesh}/U_{det} konstant ist. Bei kleinen Absolutwerten für U_i wird das Verhältnis nur konstant sein, wenn Korrektur um die Volta-Spannung $\Psi^D - \Psi^{mesh}$ zwischen Netz und Detektor korrigiert wird, sodass bei Kenntnis einer der beiden Größen die andere Absolut bestimmt werden könnten sollte.²⁸

3.6. Raumladungsbegrenzung im Vakuum

Bisher wurde angenommen, dass die Ladungsträger im Vakuum keinen Einfluss auf das vorliegende elektrostatische Potential φ^{vac} haben. Für hohe Ladungsträgerdichten wird dies nicht gelten. Für eine genauere mathematische Beschreibung sei auf die Literatur verwiesen.^[9,13,46]

Aus der Poisson-Gleichung²⁹

$$\nabla E = d(d\varphi/dx)/dx = -\rho(x)/\epsilon_0\epsilon_r \quad (3.32)$$

folgt, dass sich die Krümmung des elektrostatischen Potentials $\varphi(x)$ ändert, wenn ein Überschuss an Ladungsträgern und damit eine unkompenzierte Ladungsträgerdichte $\rho = \sum q_i \cdot n_i$ vorliegt. Proportionalitätskonstante hierbei ist die Permittivität des Materials ϵ bzw. das Produkt aus der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der relativen Permittivität ϵ_r ($= 1$ für Vakuum). Es wurde hier vereinfacht bereits ein eindimensionaler Fall und eine Ortsunabhängigkeit von $\epsilon_r(x) = const$ angenommen, die bei einem homogenen Material vorliegen würde.

Angenommen, es läge ein linearer Potentialverlauf $\varphi(x) = Cx$ zwischen Emitter und Detektor vor.^[46] Die zweite Ableitung wäre gemäß Gl. (3.32) null, woraus folgt, dass zwischen den Platten keine Überschussladung ρ existieren darf. Liegt hingegen eine parabelförmige Potentialkurve $\varphi(x) = Cx^2$ mit einer Linkskrümmung vor ($C > 0$), so folgt daraus, dass die zweite Ableitung konstant und positiv ist. Es müsste dazu eine konstante negative Ladungsträgerdichte ρ zwischen den beiden Elektroden vorliegen (vgl. Abb. 3.9).^[46]

²⁹J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 224.^[53]

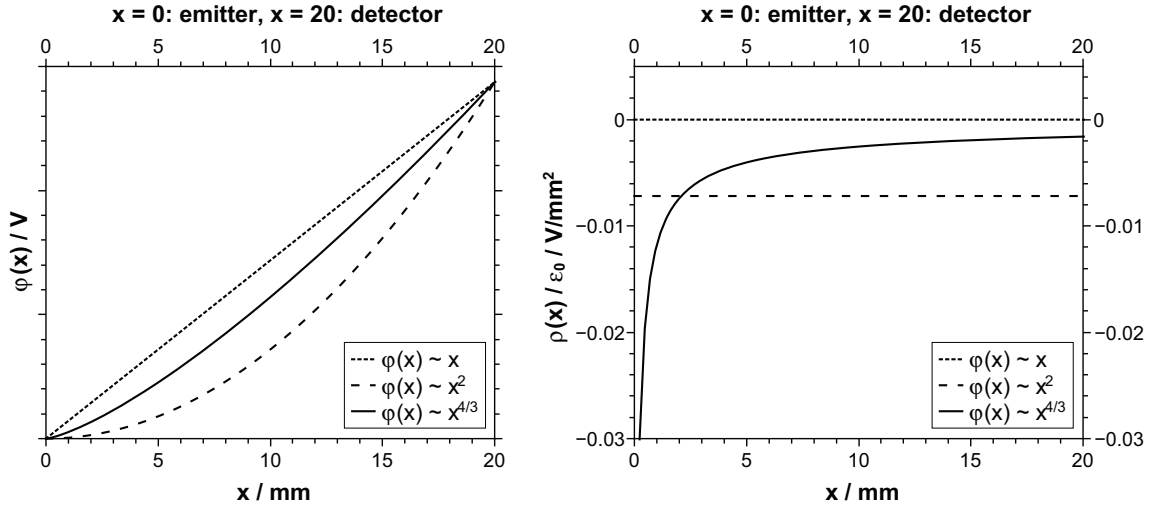


Abbildung 3.9.: Verschiedene Potentialverläufe (linear, quadratisch, Child-Langmuir) zwischen Emitter und Detektor sowie die dazugehörigen Ladungsdichten $\rho(x)$ im Vakuum. Abbildung nach ^[46,76].

Die ortsabhängige Ladungsträgerdichte ρ im Vakuum hängt von dem Fluss J und der Geschwindigkeit v_x ab,

$$J(x) = \rho(x)v_x(x) \quad (3.33)$$

während die Ladungsträger durch das angelegte Feld zwischen Emitter und Detektor beschleunigt werden. Wenn die emittierten Teilchen vor der Oberfläche keine Geschwindigkeit besitzen ($v_x(x = E) = 0$), ergibt sich deren Geschwindigkeit am Ort x zwischen die Elektroden über

$$1/2mv_x^2 = q(\varphi(x) - \varphi(E)) \quad (3.34)$$

Im Falle eines Parabelpotentials mit $\rho = \text{const}$ folgt aus Gl. (3.34), dass die Teilchengeschwindigkeit linear zunimmt ($v_x \propto \sqrt{\varphi(x)} \propto x$) und daher auch der Teilchenfluss $J \propto x$. Da jedoch nicht mehr Teilchen abfließen können, als emittiert wurden, ist der Fluss $J(x)$ über das Vakuum konstant (sofern keine Transmissionsverluste auftreten).

Es wird somit der Exponent n für $\varphi(x) = Cx^n$ gesucht, für den gilt, dass J ortsunabhängig wird.³⁰ Das bedeutet

³⁰Mathematisch genauer handelt es sich um eine nicht-lineare Differentialgleichung 2. Ordnung $d^2\varphi/dx^2 = K\varphi^{-1/2} = d\varphi'/dx = K\varphi^{-1/2}$. Durch Multiplikation mit $2\varphi'(x)$ lässt sie sich unter Anwendung der Kettenregel umschreiben zu $2\varphi'd\varphi'/dx = d(\varphi'^2)/dx = K\varphi^{-1/2}d\varphi/dx = Kd(\varphi^{1/2})/dx$. Integriert ergibt dies $[\varphi'^2]_a^b = K[\sqrt{\varphi}]_a^b$. Für die weitere Lösung siehe ^[46].

$$J = \rho v_x \propto x^{n-2} \cdot x^{n/2} = x^0 \quad (3.35)$$

$$n - 2 = -n/2 \quad (3.36)$$

$$n = 4/3 \quad (3.37)$$

Daraus folgt, wenn das Potential im Vakuum vor dem Emitter null ist ($\varphi(0) = 0$)

$$\varphi(x) = Cx^{4/3} \quad (3.38)$$

$$v_x(x) = \sqrt{2q/m} \cdot \sqrt{C} \cdot x^{2/3} \quad (3.39)$$

$$\rho(x) = -\frac{4}{9}\epsilon_0 Cx^{-2/3} \quad (3.40)$$

$$J(x) = -\frac{4}{9}\epsilon_0 \sqrt{2q/m} C^{3/2} x^0 \quad (3.41)$$

Wenn für das Potential im Vakuum vor dem Detektor als U_{CL} definiert wird ($\varphi(L) = U_{CL} = \varphi^{vac,D} - \varphi^{vac,E}$), dann folgt aus Gl. (3.38)

$$\varphi(L) = CL^{4/3} = U_{CL} \quad (3.42)$$

$$C = U_{CL}/L^{4/3} \quad (3.43)$$

$$J(x) = \frac{4}{9}\epsilon_0 \sqrt{2q/m} \cdot \frac{U_{CL}^{3/2}}{L^2} \quad (3.44)$$

mit dem Plattenabstand L . Dieser Zusammenhang Gl. (3.44) wird als Child-Langmuir-Gesetz bezeichnet.^[13,46] Er liefert den Zusammenhang zwischen dem Potentialabfall U im Vakuum und dem maximal möglichen Teilchenfluss J , welcher im Experiment als Strom detektiert wird.

Die Gleichung besagt genau genommen, dass die zum Teilchenstrom J gehörende Ladungsträgerdichte einen Potentialabfall $\varphi^{vac,D} - \varphi^{vac,E}$ zwischen dem Vakuum vor Emitter und Detektor bewirkt. Er wird stärker sein, wenn der Teilchenstrom hoch ist und vernachlässigbar für kleine Ladungsträgerdichten (daher $U^{3/2} \approx 0$ für $J \approx 0$). Dieser Potentialabfall liegt additiv auf dem sowieso schon angelegtem Feld und reduziert dieses daher (vgl. voriger Abschnitt). Es muss somit verglichen werden, wie groß der Potentialabfall U_{CL} aus dem Child-Langmuir-Gesetz im Vergleich der angelegten Bremsspannung U_{RF} und der Volta-Spannung $\Delta\Psi_e$ ist.

In Abb. 3.10 ist der durch die Raumladung beeinflusste Verlauf einer Bremsfeldkurve gezeigt. Für die Berechnung wurde die Stromdichte $J(U_{RF})$ gemäß dem Verlauf ohne Raumladungsbegrenzung vorgegeben und daraus U_{CL} berechnet. Die zu der Stromdich-

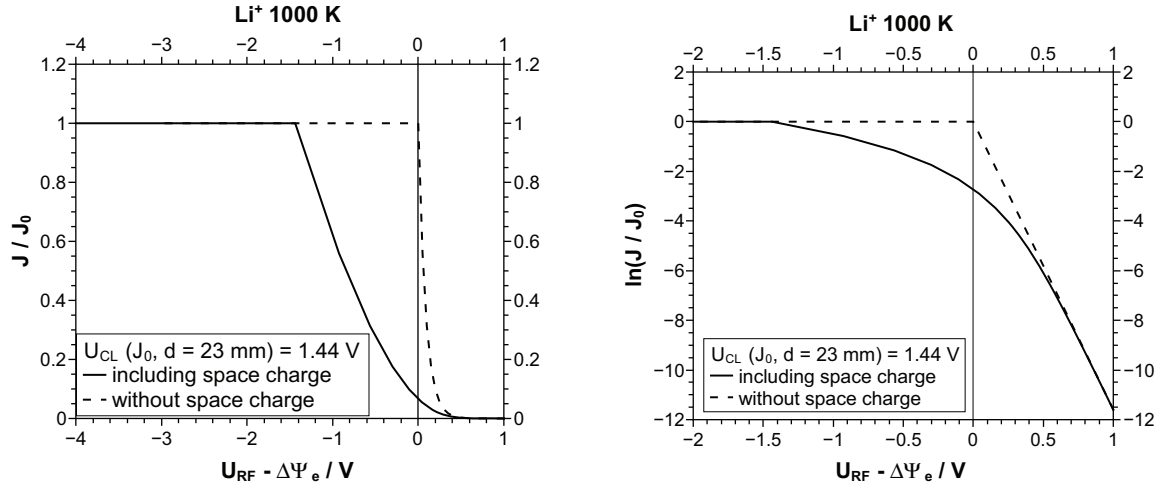


Abbildung 3.10.: Einfluss einer Raumladungsbegrenzung auf den detektierten Strom J für Li^+ aus Spodumen bei 1000 K (links lineare Darstellung, rechts logarithmische). Werte für die Richardson-Dushman-Gleichung $J_0(T)$ aus^[79]. Für numerisch berechnete Kurven siehe Literatur.^[9]

te gehörende Spannung ist die Summe $U_{RF} + U_{CL}$, da der vorgegebene Strom sowohl durch die Raumladungszone als auch den exponentiellen Abfall passieren muss (Reihenschaltung). Für eine numerische Simulation dieses Problems sei auf die Literatur verwiesen.^[9]

Durch die Raumladungsbegrenzung wird der Bereich am Knickpunkt ($U_{CL} \approx U_{RF} + \Delta\Psi_e = 0$) asymmetrisch verformt und es liegt kein scharfer Knick mehr vor.³¹³² Die detektierten Ströme sind kleiner als ohne die Begrenzung. Der Potentialbeitrag der Ladungsträgerdichte bewirkt, dass weniger Bremsspannung U_{RF} nötig ist, um den Punkt zu erreichen, bei dem die Austrittsarbeit des Emitters Ψ^E nicht mehr die höchste zu überwindende Potentialbarriere ist. Ein horizontaler Potentialverlauf im Vakuum ist daher früher erreicht und würden weitere Ladungsträger ins Vakuum austreten, so würde dadurch die Potentialbarriere über Ψ^E steigen und die Emission sofort wieder einbrechen.^[46] Es wird ein stationärer Zustand erreicht.

Mit zunehmender Bremsspannung sinkt jedoch die Ladungsträgerdichte stark und damit das von ihr erzeugte elektrostatische Potential. Daher ist für stark negative U_{RF} ein Übergang zurück in den exponentiellen Abfall $\ln(J) \propto eU_{RF}/k_B T$ zu beobachten.

³¹W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.151, S.213-233, S. 244-253.^[76]

³²Streng genommen liegt ein scharfer Knick nur vor, wenn die Anordnung der beiden Elektroden planar ist. Ein zylindrischer oder sphärischer Aufbau führt dort zu einem etwas anders gekrümmten Kurvenverlauf.

3.7. Raumladungszonen in kondensierter Phase

Nachdem die Ausbildung einer Raumladungszone im Vakuum besprochen wurde, soll nun kurz darauf eingegangen werden, wie die Verhältnisse an der Grenzfläche Festkörper/Festkörper bzw. Festkörper/Flüssigkeit sind.³³ Betrachtet werden soll eine Phase mit geladener Grenzfläche an $x = 0$, d.h. $\varphi(0) \neq \varphi(bulk)$. Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt für den Ladungsträger i innerhalb der homogenen Phase (μ_0 const) nach Gleichung (3.6) aus Abschnitt 3.2

$$\varphi(x) - \varphi_{bulk} = -(\mu_i(x) - \mu_{i,bulk})/q \quad (3.45)$$

$$= -(k_B T/q) \ln(n_i(x)/n_{i,bulk}) \quad (3.46)$$

$$n_i(x)/n_{i,bulk} = \exp(-q(\varphi(x) - \varphi_{bulk})/k_B T) \quad (3.47)$$

mit $f_i = 1$ und der Ladungsträgerdichte $n_{i,bulk}$ und dem elektrostatischen Potential φ_{bulk} im Volumen. Je nach Vorzeichen der Ladung q wird sich der Ladungsträger also an der Oberfläche anreichern oder verarmen. Ist der Potentialunterschied zwischen Grenzfläche und Volumen beispielsweise 250 mV, so ist bei 300 K die Konzentration an der Oberfläche $n_i(0)$ um $e^{10} \approx 10^4$ höher als im Volumen.³⁴

Durch die Abweichung von der Volumenskonzentration liegt eine ortsabhängige Ladungsdichte $\rho = q_i(n_i(x) - n_{i,bulk}) = q n_{i,ex}$ vor, die nach der Poisson-Gleichung (3.32) den Verlauf des elektrostatischen Potentials $\varphi(x)$ krümmt.³⁵

Mit der Überschuss-Ladungsträgerdichte n_{ex} lässt sich Gl. (3.47) wie folgt umschreiben:^[27]

$$n_i(x)/n_{i,bulk} = 1 + \frac{n_{i,ex}}{n_{i,bulk}} = \exp(-q(\varphi(x) - \varphi_{bulk})/k_B T)$$

Für geringe Überschussdichten $n_{i,ex} \ll n_{i,bulk}$ muss auch $q(\varphi(x) - \varphi_{bulk}) \ll k_B T$ sein. Wird die Exponentialfunktion daher als Taylor-Reihe entwickelt und nach dem zweiten Glied abgebrochen, folgt mit $\varphi^*(x) = \varphi(x) - \varphi_{bulk}$

$$1 + \frac{n_{i,ex}}{n_{i,bulk}} = 1 + q(\varphi^*(x))/k_B T \quad (3.48)$$

In erster Näherung ist der Ladungsträgerüberschuss n_{ex} somit proportional zum (relativen) elektrostatischen Potential $\varphi^*(x)$. Dies kann nun ausgenutzt werden, um in die Poisson-Gleichung einzusetzen:^[27]

³³J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 218-224. ^[53]

³⁴J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 222. ^[53]

³⁵Beim Vorliegen mehrerer mobiler Ladungsträger, ergibt sich die Ladungsdichte selbstverständlich als $\rho = \sum_i q_i(n_i(x) - n_{i,bulk})$.

$$d(d\varphi^*/dx)/dx = -\rho(x)/\epsilon_0\epsilon_r \quad (3.49)$$

$$d(dn_{i,ex}/dx)/dx = \frac{-q_i n_{i,bulk} \rho(x)}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.50)$$

$$= \frac{-q_i^2 n_{i,bulk}}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} n_{i,ex}(x) \quad (3.51)$$

$$= -\frac{1}{\lambda_D^2} n_{i,ex}(x) \quad (3.52)$$

woraus durch Integration folgt, dass der Ladungsträgerüberschuss $n_{i,ex}$ räumlich exponentiell mit einer Konstante λ_D abfällt, bis er im Volumen null beträgt:

$$n_{i,ex}(x) = n_{i,ex}(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (3.53)$$

und aufgrund von Gl. (3.48) selbiges auch für das Potential $\varphi^*(x)$ gilt. Die Konstante λ_D mit

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r}{q_i^2 n_{i,bulk}}} \quad (3.54)$$

wird als Debye-Länge bezeichnet und beschreibt in erster Näherung, nach welcher Distanz die Konzentration (und das Potential) auf $1/e$ abgefallen ist.^[27] Für eine mathematisch ausführlichere Behandlung des Problems sei auf die Literatur verwiesen.³⁶

Die Debye-Länge ist somit ein Maß, wie gut die Ladungsträger in der Phase den Potentialunterschied $\varphi(0) - \varphi_{i,bulk}$ zwischen Grenzfläche und Volumen im elektrochemischen Gleichgewicht abschirmen können. Ursache für diesen Potentialunterschied kann beispielsweise die Galvani-Spannung zwischen zwei Materialien sein (vgl. Abschnitt 3.2), deren Ursache gerade ein Ladungsträgerüberschuss n_{ex} war. Nach Gl. (3.54) wächst die Abschirmwirkung, je mehr mobile Ladungsträger im Volumen vorliegen.

In einem Metall liegen eine sehr hohe Konzentration (10^{22} cm^{-3}) sehr mobiler Elektronen vor.³⁷ Nach Gl. (3.54) befindet sich die Ladungsdichte einer geladenen Metallelektrode direkt an der Oberfläche ($\lambda_D = 8 \text{ pm}$ für $\epsilon_r = 1$ und $T = 300 \text{ K}$). Ähnliches sollte auch für die in dieser Arbeit betrachteten ionischen Gläsern gelten, die eine Alkaliionenkonzentration von ca. 20 mol% ($8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) aufweisen.

Wenn die Ladungsträgerdichte im Volumen hingegen gering ist, so erfordert die Abschirmung des Oberflächenpotentials den Beitrag von Ladungsträger über den Bereich mehrerer μm . Für einen Metall-Halbleiter-Kontakt folgt mit typischen Ladungsträger-

³⁶J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 218-229. ^[53]

³⁷E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 331, S. 338-339. ^[87]

dichten im Halbleiter von $10^{10}..10^{16} \text{ cm}^{-3}$ damit eine Debye-Länge von $8 \mu\text{m}$ bis 8 nm . Da die Ladung nicht an der Oberfläche lokalisiert ist, wird daher stattdessen von einer Raumladungszone (im Halbleiter) gesprochen.³⁷ Kommt es zu einer Verarmung an Ladungsträgern über einige μm des Halbleiters, so steigt der Widerstand dieser Zone stark an und die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie wird durch diese Randschicht dominiert (siehe auch Abschnitt 4.1).³⁸

³⁸E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 75-83. ^[87]

4. BIIT: Aufladung einer Elektrode mittels Ladungsträgerstrahl

Beim Bombardement Induzierten Ionentransport (BIIT) wird mit einem Ladungsträgerstrahl die Oberfläche einer schlechtleitenden Probe aufgeladen. Es stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den auftreffenden und den durch den Volumenwiderstand abfließenden Ladungsträgern ein. Wenn die Ladungsträger mit einer Repellerspannung U_{rep} (bzw. Beschleunigungsspannung) zwischen Emitter und Apparaturmasse beschleunigt werden, auf welches Potential wird die Oberfläche dann aufgeladen? Wie hoch ist das Potentialgefälle über den Volumenwiderstand? In diesem Kapitel werden die vom Autoren entwickelten Modellüberlegungen zu BIIT vorgestellt. Der Stand der wissenschaftlichen Diskussion im Sommer 2017 soll damit abgebildet werden. Es soll dazu dienen, die späteren Beobachtungen zum Spannungsoffset zu erklären und sie zusammen mit den Beobachtungen bei Bremsfeldmessungen auf ein gemeinsames theoretisches Fundament zu bringen.

4.1. Einfluss des Volumenwiderstands

In Abschnitt 3.5 wurde besprochen, was für eine Strom-Spannungs-Messkurve erwartet wird, wenn Ladungsträger von einem Emitter auf einen Detektor geschossen werden. Mit Hilfe einer Spannungsquelle wurde an den Detektor eine Bremsspannung U_{RF} angelegt. Alternativ hätte die Repellerspannung U_{rep} variiert werden können.

Bei BIIT wird die Aufladung des Detektors nicht über eine Spannungsquelle bewirkt, sondern durch ein Gleichgewicht zwischen den auftreffenden Ladungsträgern und der durch einen Widerstand abfließenden Ladung. Nach dem Ohm'schen Gesetz $U_{res} = R_{ref} I_{back}$ bewirkt der Stromfluss I_{back} durch den bekannten Widerstand R_{ref} einen Potentialabfall $U_{res} = U_{surf} - U_{back}$ über diesen Widerstand: Für $R_{ref} = 3 \text{ G}\Omega = 3 \cdot 10^9 \Omega$ entspricht $I_{back} = 1 \text{ nA} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ einem Spannungsabfall $U_{res} = 3 \text{ V}$. Der Einfachheit halber wird im Folgenden angenommen, dass das Potential U_{back} an der Rückseite des Widerstands dem Massepotential entspricht und somit die Aufladung der Oberfläche U_{surf} dem Potentialabfall über den Widerstand U_{res} entspricht.

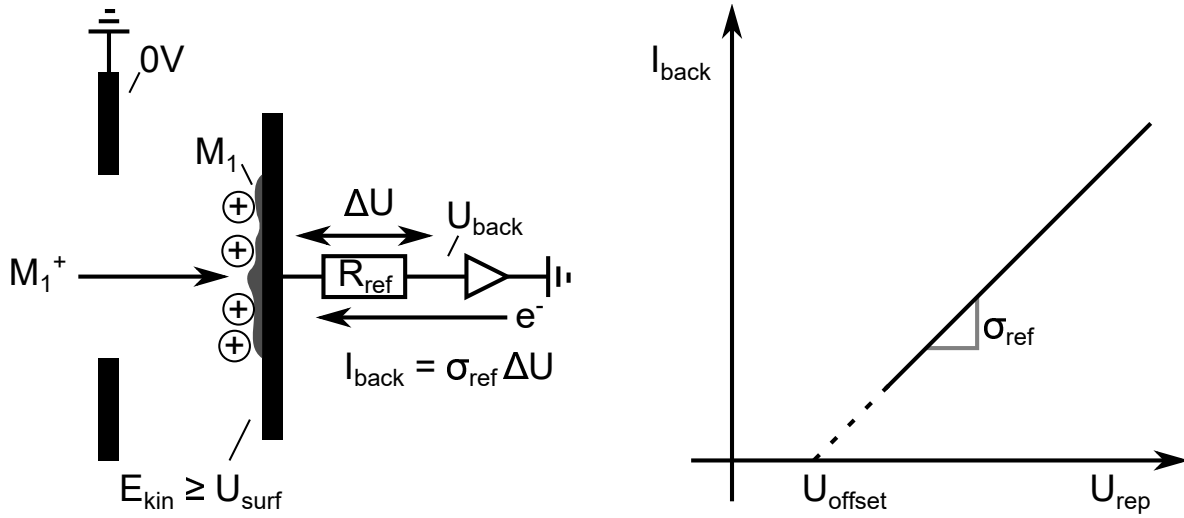


Abbildung 4.1.: Aufladen einer Metallelektrode mit einem Ionenstrahl definierter kinetischer Energie $E_{kin} \approx eU_{rep}$. Der Neutralisationsstrom $I_{back} = \sigma_{ref}(U_{surf} - U_{back})$ durch den hohen Referenzwiderstand R_{ref} hindurch lädt die Oberfläche auf die Bremsspannung U_{surf} auf. Diese wiederum verhindert, dass langsame Ionen auf die Oberfläche auftreffen können. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem die Oberfläche so weit aufgeladen ist, dass die Menge an noch auftreffenden Ionen dem aus der Aufladung resultierenden Strom I_{back} entspricht.

Um den BIIT-Aufladungsprozess genauer analysieren zu können, ist ein ionenleitendes Glas als beschossene Probe unnötig komplex. Einfacher und eindeutiger ist es, eine Metallelektrode zu beschießen, hinter welche ein hoher, bekannter elektronischer Widerstand geschaltet wird. Durch den bekannten Widerstand kann über den gemessenen Strom berechnet werden, wie weit sich die Elektrode aufgeladen hat, d.h. welchen Wert $\tilde{\mu}_e^{surf}$ gegenüber der elektronischen Masse $\tilde{\mu}_e^{GND}$ besitzt: $U_{res} = \tilde{\mu}_e^{surf} - \tilde{\mu}_e^{GND}$. Dies wiederum lässt sich mit der bekannten, angelegten Repellerspannung $U_{rep} = \tilde{\mu}_e^E - \tilde{\mu}_e^{GND}$ vergleichen. Die Differenz wird als Spannungsoffset U_{offset} bezeichnet (vgl. Abb. 4.1).

Es handelt sich beim beschriebenen System um das vom Autoren im Rahmen der Arbeit entwickelte BIIT-Modellsystem, welches in Kapitel 8 genauer experimentell untersucht wird. Welche Strom-Spannungs-Kurve wird für ein solches System theoretisch erwartet und was für ein Spannungsoffset U_{offset} ? Konzeptionell hat U_{surf} die Funktion einer Bremsspannung U_{RF} . Deren Einfluss auf den fließenden Strom wurde bereits in Abb. 3.10 gezeigt.

Da U_{surf} sich aber durch den Ladungsträgerbeschuss einstellt, wird die bremsende Spannung $U_{RF} = U_{surf} = U_{res}$ gesucht, bei der der durch den Widerstand abfließende Strom $I_{back} = U_{res}/R_{ref}$ gerade genauso groß ist wie der auf die Elektrode auftreffende

Strom $J_Q(U_{RF})$ nach Gl. (3.29): Ist U_{res} niedriger, so ist der Ladungstransport im Vakuum nicht ausreichend gehindert und es treffen weitere Teilchen auf, sodass die Elektrode weiter aufgeladen wird. Ist U_{res} zu hoch, ist der gemessene Rückseitenstrom I_{back} höher als der auftreffende Strom und die Ladung auf der Elektrode wird abgebaut, sodass U_{res} sinkt.

Diese Grundidee ist in Abb. 4.2 dargestellt. Hierbei wurde der Einfachheit halber angenommen, dass $\Delta\Psi_e = 0$ sei, sodass der Knickpunkt der Bremsfeldkurve bei der Repellerspannung U_{rep} liegt. Des Weiteren wurde die Ausbildung einer Raumladungszone vor der Probenoberfläche vernachlässigt. Für $\Delta\Psi_e \neq 0$ müsste die Gerade des ohmschen Widerstands um $\Delta\Psi_e$ parallelverschoben werden.

Da der Schnittpunkt zwischen der Geraden und der Bremsfeldkurve innerhalb des exponentiellen Abfalls liegt, muss das Oberflächenpotential, welches sich einstellt, von der Stärke des Blindstroms I_0 abhängen. Diese Abhängigkeit ist allerdings relativ gering: Wird der Blindstrom um einen Faktor 3.4 erhöht (7.8 nA auf 27 nA), so steigt U_{res} nur um etwa 130 mV (vgl. Abb. 4.2). Da durch die Zerfallskonstante $eU_{RF}/k_B T$ die Emittiertemperatur in den Verlauf des exponentiellen Abfalls eingeht, sollte selbst bei identischem Blindstrom eine leichte Temperaturabhängigkeit sichtbar sein.

Aus dieser Überlegung lässt sich nun auch eine BIIT-Rückseitenstrom-Spannungskennlinie konstruieren. Diese ist in Abb. 4.3 gezeigt unter der Annahme, dass der Blindstrom nicht von der Repellerspannung abhängt und somit einfach eine horizontale Parallelverschiebung der Exponentialfunktion Abb. 4.2 stattfindet, wenn die Repellerspannung geändert wird.

Zu beobachten ist, dass durch thermische Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten die Rückseitenströme höher sind als auf Basis von U_{rep} erwartet werden würde. Bei niedrigen Repellerspannungen ist eine Abweichung vom linearen Verhalten zu beobachten. Ob der Spannungsoffset U_{offset} (Schnittpunkt mit U_{rep} -Achse) durch den Effekt steigt oder sinkt, hängt in der Praxis allerdings sicherlich von der genauen Form der Bremsfeldkurve ab.

Liegt bei BIIT eine Raumladungszone vor? Typischerweise befindet sich etwa 10 mm vor der geladenen Probenoberfläche ein Netz auf Massepotential. Im Falle von schlecht leitenden Festkörperelektrolyten liegt auf deren Oberfläche oftmals eine geerdete Maske, um die beschossene Fläche zu definieren. Zwischen dem Netz und der Oberfläche herrscht somit ein Potentialabfall von ca. $U_{rep} = 5...100$ V. Für Li^+ bei 1000 K wurde bei einem Abstand $L = 23$ mm ein Wert für U_{CL} von etwa 1.4 V erhalten, wobei nach Gl. (3.44) für die Abstandabhängigkeit gilt $U_{CL} \propto \sqrt{m}L^2$. Bei Wechsel von Li^+ auf K^+ nimmt U_{CL} um einen Faktor 2.4 zu, bei Wechsel auf Cs^+ um 4.4. Bei Repel-

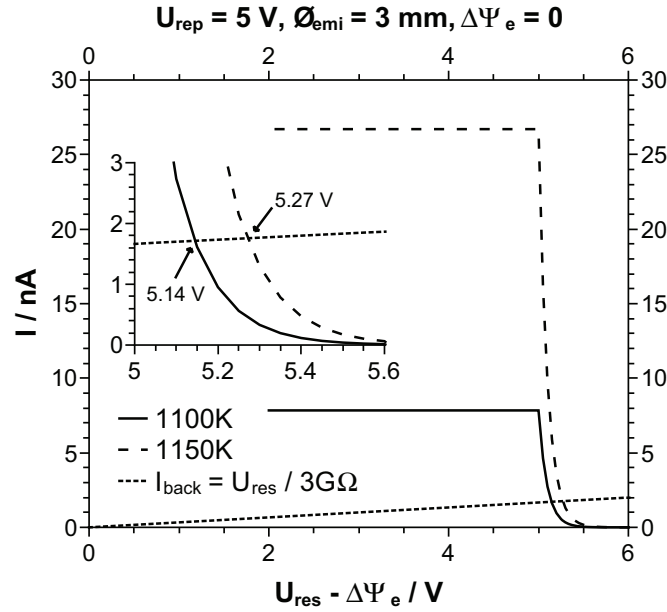


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Gleichgewichts aus auftreffendem Strom (Exponentialfunktion) und abgeführtem Strom $I_{\text{back}} = U_{\text{res}}/R_{\text{ref}}$ für zwei verschiedene Temperaturen. Die Sättigungsblindströme $I_0 = J_0 \cdot (D_{\text{emi}}/2)^2\pi$ wurden für Li^+ auf Spodumen berechnet ($D_{\text{emi}} = 3 \text{ mm}$).

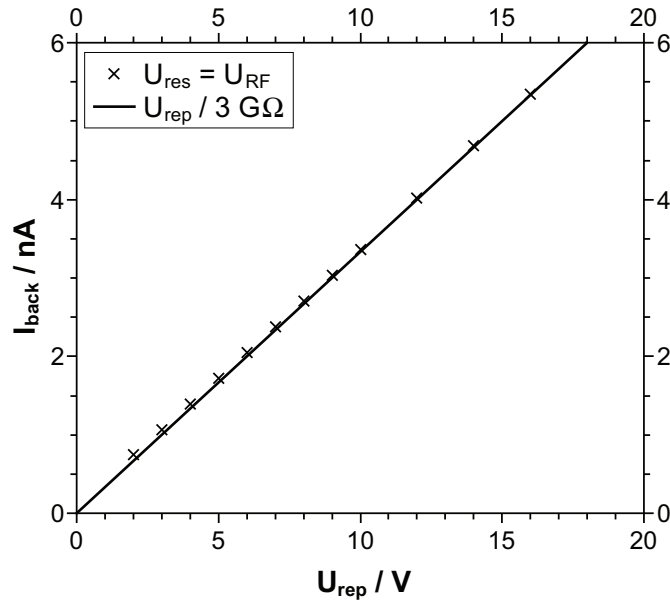


Abbildung 4.3.: Aus dem Ansatz in Abb. 4.2 resultierende Rückseitenstrom-Repellerspannungs-Kennlinie.

lerspannungen unter 10 V könnte somit ein Einfluss einer Raumladungszone zwischen Netz und Oberfläche sichtbar werden. Durch die Raumladungszone sinkt der bei einer gegebenen Aufladung U_{surf} auftreffende Blindstrom I_{blind} . Dies bewirkt aufgrund des sich einstellenden Gleichgewichts ein Sinken von U_{res} und damit steigt U_{offset} . Für eine quantitative Aussage hierüber ist eine numerische Simulation des Problems empfehlenswert.

Diese beschriebene Grundidee sollte für Elektronen ohne weiteres gelten, da hierzu ausschließlich grundlegende physikalische Zusammenhänge genutzt wurden, die literaturbekannt sind. Wird jedoch ein Ionenstrahl betrachtet, so stellt sich die fundamentale Frage, an welcher Stelle der Knickpunkt dann liegt: Bei der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten $\Delta\Psi_e$ oder der ionischen $\Delta\Psi_{ion}$ oder möglicherweise bei etwas wie einem Reduktionspotential $E = \Delta_R G/q$. Anders ausgedrückt: Welche dieser Größen geht in den Spannungsoffset U_{offset} bei BIIT-Messkurven ein? Und was verändert die Anwesenheit eines Festkörperelektrolyten zwischen Vakuum und neutralisierender Elektrode? Ersteres soll in den nächsten Abschnitten diskutiert werden. Aufgrund des Umfangs dieser Arbeit wird bezüglich des zweiten Aspekts auf ein eng verwandtes Literaturbeispiel verwiesen: Die elektrochemische Behandlung eines Chlorgas-Sensors mit dem Aufbau $Ag|AgCl|Cl_2$, d.h. wie es zu beschreiben ist, wenn mobile Ag^+ -Ionen durch einen Festkörperelektrolyten wandern und neutralisiert werden.¹

Vorher soll jedoch noch auf einen anderen verwandten Effekt hingewiesen werden, der zu einer Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie führt und bei BIIT auftreten könnte: Die Reihenschaltung aus einem Bauteil mit linearer Strom-Spannungs-Beziehung und einem mit exponentieller Beziehung. Sowohl für einen Halbleiter-Metall-Kontakt (Diode)² als auch für die Neutralisation eines Ions an einer Elektrode nach Butler-Volmer-Gleichung³ gilt, dass sich der fließende Strom exponentiell mit dem Spannungsabfall über die Grenzfläche ändert:

$$I_{exp} = I_0 \exp(U_{exp}/k_B T) \quad (4.1)$$

Im Falle der Butler-Volmer-Gleichung entspräche I_0 in etwa der Austauschstromdichte. Konzeptionell unterstützt in beiden Fällen die angelegte Spannung das Überwinden einer Aktivierungsbarriere. Bei niedrigen Spannungen U_{exp} ist der beobachtete (Polarisations)Widerstand sehr hoch und mit steigenden Spannungen sinkt er exponentiell.

¹J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 403f und S. 400ff. [53]

²E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 77f. [87]

³J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 277. [53]

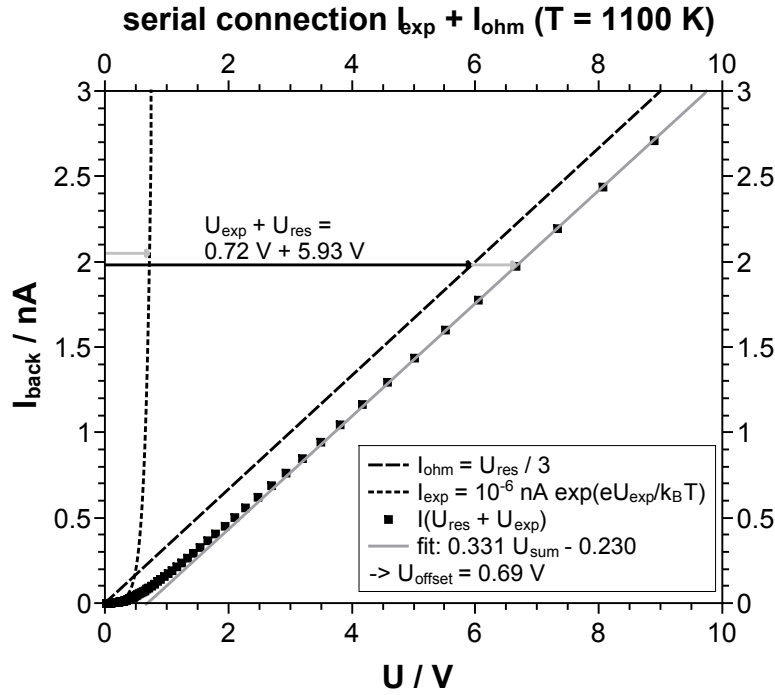


Abbildung 4.4.: Rückseitenstrom-Repellerspannungs-Kennlinie bei einer Reihenschaltung eines $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstands und einem Bauteil mit exponentieller Spannungs-kennlinie nach Gl. (4.1) ($I_0 = 10^{-3} \text{ nA}$, $T = 1100 \text{ K}$). Abb. nach ².

Der Strom, der durch das exponentielle Bauteil fließt, muss allerdings anschließend durch den Volumenwiderstand $I_{\text{exp}} = \sigma_{\text{ref}} U_{\text{res}}$ fließen. Dies erzeugt einen zusätzlichen Potentialabfall U_{res} . Für die resultierende Messkurve ist also relevant, wie sich der Grenzflächenwiderstand zum Volumenwiderstand verhält.

In Abb. 4.4 ist schematisch gezeigt, wie sich ein hoher Grenzflächenwiderstand auf eine BIIT-Kennlinie auswirken kann. Zur Berechnung wurde der Spannungsabfall über das exponentielle Bauteil vorgegeben und der fließende Strom berechnet. Da der Strom danach durch einen ohmschen Widerstand fließt, erzeugt er einen zusätzlichen Spannungsabfall U_{res} . Der Stromwert wird daher der Summe beider Abfälle $U_{\text{rep}} \approx U_{\text{res}} + U_{\text{exp}}$ zugeordnet.

Die beobachtete Leitfähigkeit ist etwas niedriger als der vorgegebene Referenzwiderstand (99% σ_{ref}). Bei linearer Extrapolation auf $I_{\text{back}} = 0$ wird ein deutlicher Spannungsoffset $U_{\text{offset}} \gg 0$ (0.69 V) erhalten, der ausschließlich daraus resultiert, dass bei der Extrapolation das exponentielle Bauteil vernachlässigt wurde. Die Höhe des Effekts hängt vom Volumenwiderstand ab, weswegen seine Variation (z.B. Wechsel von R_{ref} oder Heizen der Probe) zur Folge haben sollte, dass sich U_{offset} verschiebt. Dies erlaubt

somit zu identifizieren, ob der Spannungsoffset bei einer Messung durch einem hohen Grenzflächenwiderstand beeinflusst wurde. In der Elektrochemie an Flüssigkeiten wird der dort störende Volumenwiderstand hingegen durch eine hohe Elektrolytkonzentration und eine dritte Messelektrode als Referenz experimentell reduziert.

4.2. Erklärungsmodell für den Spannungsoffset

Für Bremsfeld-Messungen mit Elektronen ist aus der Literatur bekannt, dass der Knickpunkt - d.h. der Wechsel von Sättigungsstrom zu exponentiellen Abfall - bei ungefähr $-eU_{RF} + \Delta\Psi_e = 0$ erfolgt, wobei es sich in der Praxis aufgrund der unbekannten Größe der Thermospannung in der Regel um Relativmessungen handeln muss.^[2,32,66,97] 4 5 Eine Ausnahme stellt dar, wenn die Elektronen mittels Feldemission aus einem kalten Metall emittiert werden: In diesem Falle tunneln diese durch die Austrittsbarriere des Emitters und verlassen diesen somit mit der Maximalenergie $\tilde{\mu}_e^E$. Um den Detektor zu erreichen, muss dann die Bedingung $\tilde{\mu}_e^D + \Psi_e^D \leq \tilde{\mu}_e^E$ bzw. $-eU_{RF} + \Psi_e^D = 0$ erfüllt sein, sodass eine Absolutmessung der Detektoraustrittsarbeit vorliegt.^[88]

Bei Elektronen wird experimentell beobachtet, dass das Auftreffen der Elektronen auf den Detektor bereits unterbunden wird, bevor die Fermi-Energie des Detektors $\tilde{\mu}_e^D$ über die Mindestenergie nach Emission $E_{min} = \tilde{\mu}_e^E + \Psi_e^E$ hinaus erhöht wurde. Der Strom bricht bereits bei Spannung einer, die um Ψ_e^D niedriger ist. Ist Ψ_e^D niedriger als Ψ_e^E , so wird in diesem Falle sogar $\tilde{\mu}_e^D > \tilde{\mu}_e^E$ gelten (vgl. Abb. 4.5). Trotzdem wird ein Strom zwischen Emitter und Detektor gemessen.^[2]

Möglicherweise ist hierzu von Bedeutung, dass bei dem betrachteten Aufbau an dem Emitter eine beschleunigende Repellerspannung anliegt und somit die Elektronen nach Erreichen des Detektors immernoch eine Triebkraft verspüren, zur Apparaturmasse $\tilde{\mu}_e^{GND}$ zu fließen und somit einen messbaren Strom erzeugen.

Grundlegend stellt sich für BIIT also in Analogie die Frage, ob auch hier eine zusätzliche Barriere am Detektor auftritt. Für die Emission kann auch bei Ionen die Bedingung $E_{min} = \tilde{\mu}_{ion,M}^M + \Psi_{ion,M}^M$ aufgestellt werden. Allerdings sind sowohl die Repellerspannung als auch der gemessene Spannungsoffset U_{offset} elektronische Größen und messen damit zunächst einmal nur die elektrochemischen Potentiale der Elektronen am Emitter $\tilde{\mu}_e^E$ bzw. an der aufgeladenen Detektoroberfläche $\tilde{\mu}_e^{surf}$. Um einen Zusammenhang mit den ionischen Größen herzustellen, kann ein lokales elektrochemisches Gleichgewicht

⁴E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 353-354.^[87]

⁵W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.150ff.^[76]

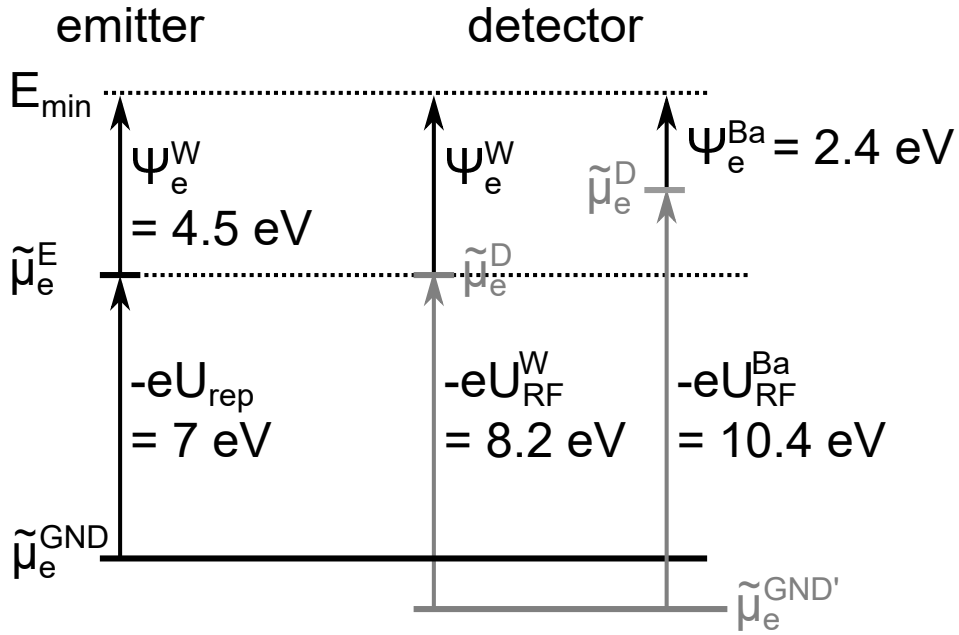


Abbildung 4.5.: Energetische Verhältnisse bei einem Literaturexperiment, in dem Elektronen aus einem W-Filament zunächst auf eine W-Elektrode und anschließend auf die mit Ba beschichtete W-Elektrode geschossen wurden.^[2] Durch Anlegen einer Bremsspannung an die Elektrode wurde die Austrittsarbeitdifferenz zwischen W und Ba bestimmt. Zu beachten ist, dass trotz $\tilde{\mu}_e^D > \tilde{\mu}_e^E$ Elektronen an dem Bariumfilm ankommen und dadurch ein Strom messbar ist. Die Differenz zwischen U_{rep} und U_{RF}^W deutet auf einen apparativen Offset von etwa 1.2 V hin.

für die Neutralisation angenommen werden, sodass gilt $\tilde{\mu}_{ion,M}^M + \tilde{\mu}_e^M = \mu_M^M$. Die beiden elektrochemischen Potentiale sind hierdurch gekoppelt und beeinflussen einander.

Wenn dem so ist, dann spielt es somit eine Rolle, wie hoch das chemische Potential μ_M des betrachteten Metallatoms auf der Emittenseite und auf der Detektorseite ist: Wenn es einen Unterschied gibt, so müsste bei dem Transfer des Atoms vom Emittor zum Detektor die chemische Energie $\Delta_R G^{atom}$ frei oder benötigt werden. Wie fließt diese Größe in den Spannungsoffset ein? Spielt das Elektrodenmaterial, an welchem das Alkalion neutralisiert wird, und dessen elektronische Austrittsarbeit für den Spannungsoffset U_{offset} eine Rolle? Ist der Spannungsoffset eine zeitabhängige Größe, da dieser von der elektronischen Austrittsarbeit vom Detektor abhängt und diese bekanntlich durch Alkalimetallbeschichtung sinkt?^[26] Falls die Differenz der ionischen Austrittsarbeiten schon nicht der Volta-Spannung entspricht (vgl. ⁶), ist es vielleicht dennoch möglich, für BIIT einen Spezialfall zu generieren, bei dem der Zusammenhang der Größen festgelegt und experimentell bestimmbar ist?

⁶W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.154f.^[76]

Konkret stellt sich also die Frage, ob die Ionen auf der Detektorseite analog zu Elektronen auf das Energieniveau $\tilde{\mu}_{ion,M}^D + \Psi_{ion,M}^D$ angehoben werden müssen, oder ob keine zusätzliche Barriere nötig ist und somit $\tilde{\mu}_{ion,M}^D$ ausreicht, d.h. eine höhere Bremsspannung nötig ist. Zum anderen ist zu klären, wo $\tilde{\mu}_{ion,M}^E$ und $\tilde{\mu}_{ion,M}^D$ energetisch liegen und wie ihr Zusammenhang zu den Fermi-Energien bzw. den Spannungen U_{rep} und U_{surf} und damit dem Spannungsoffset $U_{offset} = U_{rep} - U_{surf}$ ist.

Ob eine zusätzliche Barriere $\Psi_{ion,M}^D$ am Detektor vorliegt, muss experimentell geprüft werden. In der Folgenden theoretischen Betrachtung und ihrem Ergebnis wird sie daher in geschweiften Klammern $\{+\Psi_{ion,M}^D\}$ mitgenommen.

4.2.1. Grundidee

Die Volta-Spannung (bzw. Kontaktpotential) $-e\Delta\varphi_{volta} = -e(\varphi_{vac}^D - \varphi_{vac}^E) = \Psi_e^D - \Psi_e^E$ hat den Ursprung in der Überlegung, dass ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen dem Elektronengas vor der Oberfläche eines Metalls und dem Metall selbst herrscht. Durch den äußeren Stromkreis wird dieses Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen zwischen den zwei verbundenen Metallen vermittelt. Das Vakuum vor beiden Oberflächen ist somit geladen, was für ein Ion analog bedeutet, dass beim Transfer vom Emitter zum Detektor ggf. eine elektrostatische Barriere $-e\Delta\varphi_{volta}$ zu überwinden ist. Was passiert jedoch mit dem genannten Elektronengas, wenn Ionen aus dem Emitter emittiert werden und auf den Detektor geschossen werden? Darf in diesem Falle überhaupt noch von dem zugrunde liegenden lokalen Gleichgewicht ausgegangen werden? Diese Frage kann an dieser Stelle nicht explizit beantwortet werden und erfordert weiterführende theoretische Betrachtungen.

Nach der thermischen Emission hat das Ion mindestens die Energie $\tilde{\mu}_{ion,M}^E + \Psi_{ion,M}^E$. Um detektiert zu werden, darf die Detektoroberfläche maximal so hoch geladen sein, dass gilt

$$\tilde{\mu}_{ion,M}^E + \Psi_{ion,M}^E = \tilde{\mu}_{ion,M}^D \{+\Psi_{ion,M}^D\} \quad (4.2)$$

Sowohl am Emitter als auch dem Detektor liegt ein lokales elektrochemisches Gleichgewicht zwischen den Ionen und den neutralen Atomen vor, d.h.

$$\tilde{\mu}_{ion,M}^i + \tilde{\mu}_e^i = \mu_M^i \quad (4.3)$$

woraus mit Gl. (4.2) folgt

$$\mu_M^E - \tilde{\mu}_e^E + \Psi_{ion,M}^E = \mu_M^D - \tilde{\mu}_e^D \{+\Psi_{ion,M}^D\} \quad (4.4)$$

Die Differenz $\Delta_R G^{atom} = \mu_M^D - \mu_M^E$ stellt die freie Enthalpie beim Transfer des Atoms von Emitter zu Detektor dar. Dieser Ansatz wird im Folgeabschnitt genauer betrachtet. Das chemische Potential μ_M^i des Metallatoms kann auf Basis des Kreisprozesses in Abschnitt 3.4.2 wahlweise über die Austrittsarbeiten $-(\Psi_{ion,M}^i + \Psi_e^i)$ oder über die Verdampfungsenthalpie und Ionisationsenergie $-(\Delta_{at} G_M^i + \Delta_{ion} G^M)$ ausgedrückt werden. Die jeweiligen Fermi-Energien können relativ zum Massepotential $\tilde{\mu}_e^{GND}$ betrachtet werden, d.h. $\tilde{\mu}_e^E - \tilde{\mu}_e^{GND} = -eU_{rep}$ und $\tilde{\mu}_e^D - \tilde{\mu}_e^{GND} = -eU_{surf}$. Aus Gleichung (4.4) folgt damit

$$\mu_M^E + eU_{rep} + \Psi_{ion,M}^E = \mu_M^D + eU_{surf} \left\{ +\Psi_{ion,M}^D \right\} \quad (4.5)$$

$$e(U_{rep} - U_{surf}) + \Psi_{ion,M}^E - (\Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^E) = -\Psi_e^D - \Psi_{ion,M}^D \left\{ +\Psi_{ion,M}^D \right\} \quad (4.6)$$

$$eU_{offset} - \Psi_e^E = -\Psi_e^D - \Psi_{ion,M}^D \left\{ +\Psi_{ion,M}^D \right\} \quad (4.7)$$

Für den Fall, dass keine Barriere am Detektor vorliegt, entspricht die Differenz zwischen Repellerspannung und dem über BIIT erreichbaren Oberflächenpotential somit $eU_{offset} = \Psi_e^E - \Psi_e^D - \Psi_{ion,M}^D$ und falls eine Barriere vorliegt $eU_{offset} = \Psi_e^E - \Psi_e^D$. Letzteres ist allerdings nichts anderes als die Volta-Spannung.

Dieses Ergebnis kann auf physikalische Plausibilität geprüft werden: Wenn die elektronische Austrittsarbeit des Detektors niedriger ist als die des Emitters, so wird sich der Detektor im Gleichgewicht positiv aufgeladen haben. Für den Transfer eines Ions vom Emitter zum Detektor ist somit die Energiebarriere $+e(\varphi_{vac}^D - \varphi_{vac}^E)$ zu überwinden, welche sich aus den elektronischen Austrittsarbeiten ergibt: $\Psi_e^E - e(\varphi_{vac}^D - \varphi_{vac}^E) = \Psi_e^D$. Es ist somit eine zusätzliche Energie $\Psi_e^E - \Psi_e^D$ nötig, die sich als Spannungsoffset äußert: Die beschossene Detektorelektrode lädt sich nur auf U_{surf} statt auf U_{rep} auf, mit $U_{offset} = U_{rep} - U_{surf} > 0$ für den Fall, dass $\Psi_e^E > \Psi_e^D$.

Um die experimentell leichter zugängliche ionische Austrittsarbeit des Emitters $\Psi_{ion,M}^E$ in die Gleichung einzubringen, kann Ψ_e^E stattdessen über den obiges Kreisprozess ersetzt werden. Für den Fall mit Barriere am Detektor ergibt sich dann

$$eU_{offset} = -\Psi_e^D - \Psi_{ion,M}^E + \Delta_{at} G_M^E + \Delta_{ion} G^M \quad (4.8)$$

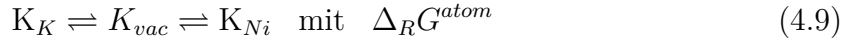
Im Falle der Alumosilikat-Emitter stellt die Verdampfungsenthalpie eines Metallatoms aus dem Emitttermaterial $\Delta_{at} G_M^E$ eine Herausforderung dar, da im Material das Metallion vorliegt. Dennoch erlaubt dieser Ansatz eine Aussage über die zu erwartenden Proportionalitäten. Grundsätzlich wäre außerdem zu erwarten, dass bei ausreichend langer Beschusszeit ein dichter Alkalimetallfilm auf dem Detektor abgeschieden wird.

Unabhängig von dem darunterliegenden Metallsubstrat sollte der Spannungsoffset dann immer gleich sein. Insbesondere sind die Austrittsarbeiten des Detektormaterials zu diesem Zeitpunkt bekannt, wodurch auf die Eigenschaften des Emitters zurückgeschlossen werden kann.

Als nächstes soll an einem konkreten Beispiel eine zweite, ausführlichere Möglichkeit gezeigt werden, sich dem Problem zu nähern, da dieses eine bessere experimentelle Überprüfung des Modells erlaubt.

4.2.2. Transport eines Alkaliatoms zum Detektor

Anstelle des Alumosilikat-Emitter soll zunächst einmal ein einfacheres System betrachtet werden. Wenn ein Metall erhitzt wird, kommt es zur Emission von Elektronen und Ionen (vgl. Molybdän-Beispiel auf S. 29). Angenommen Kaliummetall wird erhitzt und die Kaliumatome auf einem Detektormaterial (z.B. Nickel (110)) abgeschieden:



Thermodynamisch ist der Anfangszustand Kalium im Kaliummetall und der Endzustand Kalium auf Nickel (z.B. als wachsender Film), siehe auch Abb. 4.6. Der Transport des Kalium erfolgt beispielsweise als Atom, d.h. es wird verdampft ($+\Delta_{at} G_K^K$), als Neutralteilchen zum Einkristall transportiert ($\Delta_{trans} G^{atom} = 0$) und dort abgeschieden ($-\Delta_{at} G_K^{Ni}$). Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{atom}$ entspricht somit der Differenz der Verdampfungsenthalpien ($\Delta_{at} G_K^i$):

$$\Delta_R G^{atom} = -\Delta_{at} G_K^{Ni} + \Delta_{at} G_K^K \quad (4.10)$$

Bei dem genannten Beispiel handelt es sich um einen thermodynamisch günstigen Prozess: Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{at} G_K^{Ni}$ einer Submonolage von Kalium auf Nickel (110) ist mit ca. 2.56 ± 0.1 eV um etwa 1.7 eV höher als die Verdampfungsenthalpie aus Kaliummetall (ca. 0.8 eV ab einer Monolage).^[26] Je mehr Kalium abgeschieden wird, desto kleiner wird $\Delta_{at} G_K^{Ni}$, bis die Differenz der Verdampfungsenthalpien null wird. Falls $\Delta_R G^{atom}$ in den Spannungsoffset eingeht, so würde dies erklären, warum experimentell beobachtet wird, dass er im BIIT-Experiment von der Zeit abhängt: Wird die Beschichtung energetisch ungünstiger, so muss mehr Energie aufgewendet werden und der Spannungsoffset steigt.

Diese Transportreaktion soll gleich genutzt werden, um elektrische Arbeit zu verrichten. Hierzu muss der Transport von Elektron und Ion auf unterschiedlichen Pfaden

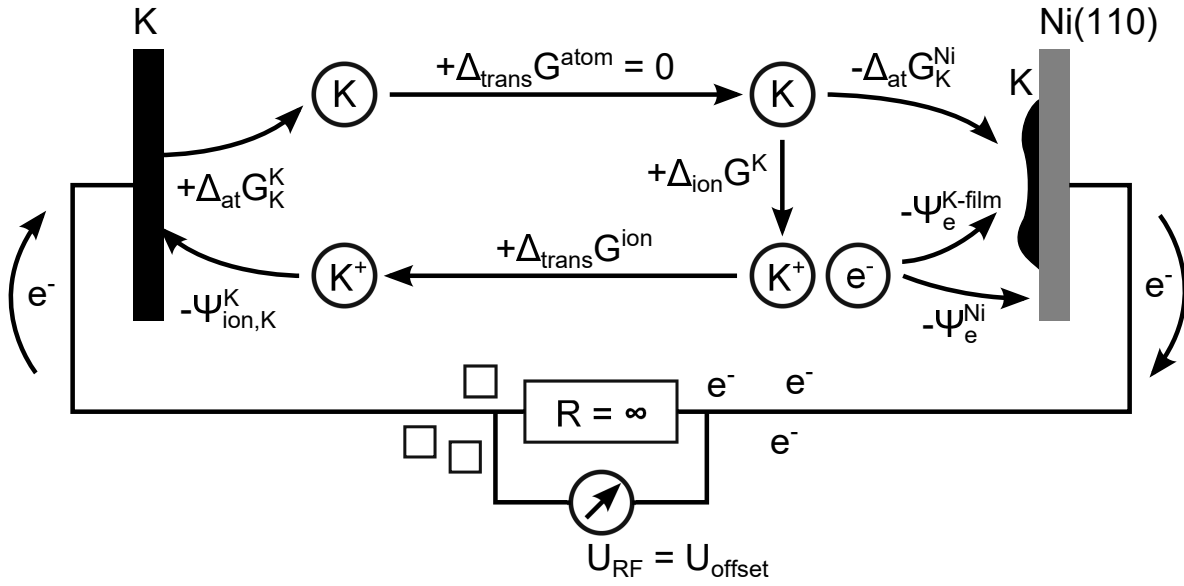


Abbildung 4.6.: Modellidee für den Transport eines Kaliumatoms oder eines Elektrons von einem Emitter aus reinem Kalium zu einer teilweise mit Kalium beschichteten Ni(110) Oberfläche. Der Transport des Kaliumatoms ist anfangs thermodynamisch günstig. Im Falle des Elektronentransports würden sich die Elektroden aufladen und eine Bremsspannung U_{RF} entstehen. Hierdurch steigt die Transportenergie $\Delta_{trans}G^{ion}$, bis der Prozess nicht mehr spontan ablaufen kann.

erfolgen. Daher soll genauer betrachtet werden, wie dieser Ansatz den Transport eines Ladungsträgers durch das Vakuum beschreibt.

4.2.3. Transport eines Elektrons zum Detektor

Statt des kompletten Atoms soll nun nur ein Elektron transportiert werden. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass das Kaliumatom aus dem obigen Beispiel vor der Nickeloberfläche ionisiert wird ($\Delta_{ion}G^K$), dass Elektron in die Nickeloberfläche eindringt ($-\Psi_e^{Ni}$), das Kaliumatom zurück zum Kaliumfilm transportiert wird ($\Delta_{trans}G^{ion} \neq 0$) und dort wieder in den Film eindringt ($-\Psi_{ion,K}^K$). Die zu verrichtende Arbeit ergibt sich somit als

$$\Delta_R G^e = \Delta_{at} G_K^K + \Delta_{trans} G^{atom} + \Delta_{ion} G^K - \Psi_e^{Ni} + \Delta_{trans} G^{ion} - \Psi_{ion,K}^K \quad (4.11)$$

Hierbei ist zu beachten, dass beim Transport des Kaliumatoms durch das Vakuum die Aufladung der beiden Oberflächen von Bedeutung ist. Das Kaliumion befindet sich zunächst im elektrostatischen Potential φ_{vac}^{Ni} im Vakuum direkt vor der Nickeloberfläche

und wird dann zum Kaliumfilm mit φ_{vac}^K bewegt. Hierbei ändert sich die potentielle Energie des Ions mit der Ladung $q = +e$ um $\Delta_{trans}G^{ion} = q(\varphi_{vac}^K - \varphi_{vac}^{Ni})$.

Mittels Gl. (3.21) können, wie aus Abschnitt 3.4.2 bekannt, die thermodynamischen Größen von Kalium in Gl. (4.11) ersetzt werden:

$$\Psi_e^K + \Psi_{ion,K}^K = \Delta_{at}G_K^K + \Delta_{ion}G^K \quad (3.21)$$

$$\Delta_R G^e = \Delta_{at}G_K^K + \Delta_{ion}G^K - \Psi_e^{Ni} + q(\varphi_{vac}^K - \varphi_{vac}^{Ni}) - \Psi_{ion,K}^K \quad (4.12)$$

$$= -\Psi_e^{Ni} + q(\varphi_{vac}^K - \varphi_{vac}^{Ni}) + \Psi_e^K \quad (4.13)$$

$$= \tilde{\mu}_e^{Ni} - \tilde{\mu}_e^K \quad (4.14)$$

Es sei explizit darauf hingewiesen, dass in Gl. (4.13) konzeptionell nichts anderes steht, als die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen in beiden Elektroden. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^e$ für den Elektronentransport ergibt sich somit alternativ schlicht aus der Gleichung

$$e_K^- \rightleftharpoons e_{Ni}^- \quad (4.15)$$

Die Austrittsarbeit eines Elektrons aus Kalium ist mit $\Psi_e^K = 2.30 \text{ eV}$ deutlich niedriger als die aus Ni(110) $\Psi_e^{Ni110} = 5.04 \text{ eV}$.^[67] Der Transport von Elektronen von Kalium nach Nickel wird somit Anfangs spontan ablaufen ($\Delta G < 0$). Die beiden Elektroden werden sich gegeneinander aufladen, bis die Potentialdifferenz im Vakuum vor den Oberflächen $\varphi_{vac}^K - \varphi_{vac}^{Ni}$ der Differenz der Austrittsarbeiten entspricht (d.h. 2.7 V). Das Kalium hat sich hierbei positiv aufgeladen ($\varphi_{vac}^K - \varphi_{vac}^{Ni} > 0$) und die Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten $\Delta\tilde{\mu}_e = \tilde{\mu}_e^{Ni} - \tilde{\mu}_e^K$ ist null geworden.

Der Ansatz liefert somit die bereits beschriebene Volta-Potential-Differenz:

$$\Psi_e^K - \Psi_e^{Ni} = -e(\varphi_{vac}^K - \varphi_{vac}^{Ni}) \quad (4.16)$$

Die Energiebarriere im Vakuum, die ein emittiertes Elektron zum Erreichen der jeweils anderen Elektrode überwinden muss, ist in dem Fall gerade gleich groß geworden: $\Psi_e^K = -e\Delta\varphi_{vac}^{K-Ni} + \Psi_e^{Ni}$. Es sei daran erinnert, dass sich aufgrund thermionischer Emission ($T > 0 \text{ K}$) das elektronische Gleichgewicht $\Delta\tilde{\mu}_e = 0$ auch ohne direkten Kontakt der beiden Metalle einstellen wird. Allerdings beschleunigt eine Verbindung der beiden

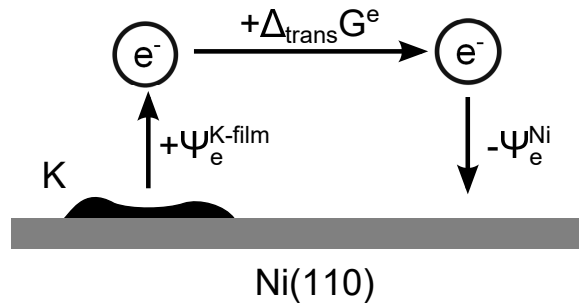


Abbildung 4.7.: Ein Elektron wird vom Kaliumfilm emittiert ($+\Psi_e^{K-film}$), parallel zur Oberfläche bewegt ($\Delta_{trans} G^e$) und dann vom Ni(110)-Substrat aufgenommen ($-\Psi_e^{Ni}$). Da $\Psi_e^{K-film} < \Psi_e^{Ni}$, muss $\Delta_{trans} G^e = \Psi_e^{Ni} - \Psi_e^{K-film} > 0$ sein, damit über diesen Prozess keine Energie gewonnen werden kann (Perpetuum mobile, vgl. [12]).

Metalle über einen Draht die Angleichung der Fermi-Energien und das Erreichen dieses Zustands bei niedrigen Temperaturen.⁷

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass derselbe Ansatz auch dann gilt, wenn zwei Punkte auf derselben Oberfläche betrachtet werden, welche eine unterschiedliche elektronische Austrittsarbeit besitzen (Abb. 4.7). Dies kann durch unterschiedliche Kristallorientierungen zustande gekommen sein oder durch die Beschichtung mit einem Fremdmetall. Auch in diesem Falle muss das Elektron beim Transfer im Vakuum parallel zur Oberfläche eine Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ überwinden.^[12] Für den Einfluss einer inhomogenen Oberfläche auf eine Bremsfeld-Messung sei auf die Literatur verwiesen.^[97]

4.2.4. Transport eines Ions zum Detektor (BIIT)

Derselbe Ansatz soll nun genutzt werden, um den Transport eines Ions zur Detektorplatte zu beschreiben. Bei der Emission von K^+ bleibt das Elektron im Kalium zurück und wandert durch einen äußeren Stromkreis zur Detektorelektrode aus Nickel. Angenommen dieser Elektronenfluss sei unterbunden ($R = \infty$), wie weit würden sich die beiden Elektroden gegeneinander aufladen ($\Delta\tilde{\mu}_e \neq 0$)?

Betrachtet werden soll also nun folgender Transportprozess:



Konzeptionell handelt es sich nachwievor um den Transfer eines Kaliumatoms von dem Film zur Nickeloberfläche mit $\Delta_R G^{atom}$. Die Trennung in Ion und Elektron erlaubt es

⁷E. Spenke, *Elektronische Halbleiter*, S. 331, Anmerkung 1.^[87]

jedoch nun sofort, die Reaktionsenthalpie zu formulieren:

$$\Delta_R G^{ion} = \tilde{\mu}_{ion,K}^{Ni} + \tilde{\mu}_e^{Ni} - \tilde{\mu}_{ion,K}^K - \tilde{\mu}_e^K = \Delta_R G^{atom} \quad (4.18)$$

$$= \Delta \tilde{\mu}_{ion,K} + \Delta \tilde{\mu}_e \quad (4.19)$$

Anfangs seien die beiden Elektroden im elektronischen Gleichgewicht, sodass über den äußeren Stromkreis kein messbarer Strom fließen würde ($\Delta \tilde{\mu}_e = 0$ und $\Delta \tilde{\mu}_{ion,K} \neq 0$). Wenn nun K^+ von Kalium zur Nickeloberfläche transportiert wird, lädt sich der Emitter negativ auf, während sich der Detektor positiv auflädt. Für diesen Transfer muss das Ion emittiert ($+\Psi_{ion,K}^K$), dann transportiert und an der Nickeloberfläche neutralisiert abgelagert werden ($-\Psi_{ion,K}^{Ni}$). Hierzu ist anfangs folgende Energie nötig:

$$\begin{aligned} \Delta_R G^{ion} &= \left(\Delta_{at} G_K^K + \Delta_{ion} G^K - \Psi_e^K \right) + q(\varphi_{vac}^{Ni} - \varphi_{vac}^K) + \\ &\quad \left(\Psi_e^{Ni} - \Delta_{ion} G^K - \Delta_{at} G_K^{Ni} \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$= \left(\Delta_{at} G_K^K - \Delta_{at} G_K^{Ni} \right) + q(\varphi_{vac}^{Ni} - \varphi_{vac}^K) + (\Psi_e^{Ni} - \Psi_e^K) \quad (4.21)$$

$$= \Delta_R G^{atom} + 0 \quad (4.22)$$

Durch das anfängliche elektronische Gleichgewicht gilt entsprechend vorigen Abschnitts $-e(\varphi_{vac}^{Ni} - \varphi_{vac}^K) = (\Psi_e^{Ni} - \Psi_e^K)$. Durch die Aufladung der beiden Elektroden verschieben sich die Vakuumpotentiale, sodass das Kaliumion beim Transfer eine zunehmende elektrostatische Barriere zu überwinden hat. Gleichzeitig verspüren die Elektronen nun durch die Aufladung eine Triebkraft $\Delta \tilde{\mu}_e \neq 0$ über den (unendliche) Widerstand im äußeren Stromkreis, nämlich von Kalium nach Nickel.

Da die Ionen zwischen den beiden Oberflächen ausgetauscht werden können, könnte sich nach einiger Zeit der Gleichgewichtszustand $\Delta \tilde{\mu}_{ion,K} = 0$ einstellen, sodass nach Gl. (4.19) gilt $\Delta \tilde{\mu}_e = \Delta_R G^{atom}$. Die elektrochemischen Potentiale der Ionen sollen daher genauer betrachtet werden. Es wird durch die Definition der Austrittsarbeit (Gl. (3.16) und (3.17) ersetzt und anschließend die ionischen Austrittsarbeiten mittels Gl. (3.21):

$$\Delta \tilde{\mu}_{ion,K} = \tilde{\mu}_{ion,K}^{Ni} - \tilde{\mu}_{ion,K}^K \quad (4.23)$$

$$= \left(-\Psi_{ion,K}^{Ni} + q\varphi_{vac}^{Ni} \right) + \left(\Psi_{ion,K}^K - q\varphi_{vac}^K \right) \quad (4.24)$$

$$= \left[\Psi_{ion,K}^K - \Psi_{ion,K}^{Ni} \right] + q(\varphi_{vac}^{Ni} - \varphi_{vac}^K) \quad (4.25)$$

$$= \left[\Psi_{ion,K}^K - \left(\Delta_{at} G_K^{Ni} + \Delta_{ion} G^K - \Psi_e^{Ni} \right) \right] + q(\varphi_{vac}^{Ni} - \varphi_{vac}^K) \quad (4.26)$$

$$= \left[\left(\Delta_{at} G_K^K - \Psi_e^K \right) - \left(\Delta_{at} G_K^{Ni} - \Psi_e^{Ni} \right) \right] + q(\varphi_{vac}^{Ni} - \varphi_{vac}^K) \quad (4.27)$$

$$= \Delta_R G^{atom} - \Delta \tilde{\mu}_e \quad (4.28)$$

Wenn die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Ionen $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K}$ null ist, beträgt die Differenz der Vakuumpotentiale gemäß Gl. (4.27) nicht mehr den anfänglichen Wert von $-(\Psi_e^{Ni} - \Psi_e^K) = -2.7 \text{ V}$, sondern wurde um $\Delta_R G^{atom} \approx 1.7 \text{ V}$ reduziert. Die Reaktionsenthalpie befindet sich nun in $\Delta\tilde{\mu}_e = \Delta_R G^{atom}$ und sollte sich durch eine Messung der Spannung bestimmen lassen. Dies hat hohe Ähnlichkeit mit der elektromotorischen Kraft (EMK).

Im Falle von $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$ lässt sich somit alternativ schreiben:

$$\Delta\tilde{\mu}_e = \Delta_R G^{atom} = \Delta_{at} G_K^K - \Delta_{at} G_K^{Ni} + \Delta_{ion} G^K - \Delta_{ion} G^K \quad (4.29)$$

$$= -\mu_K^K - (\Delta_{at} G_K^{Ni} + \Delta_{ion} G^K) \quad (4.30)$$

$$= (\Psi_{ion,K}^K + \Psi_e^K) - (\Delta_{at} G_K^{Ni} + \Delta_{ion} G^K) \quad (4.31)$$

Experimentell wird beobachtet, dass der Spannungsoffset in einem BIIT-Experiment am Modellsystem mit der Zeit steigt (bei K^+ -Beschuss von Platin um $1.6 \pm 0.3 \text{ V}$ und bei Silber um $1.9 \pm 0.3 \text{ V}$, siehe Ergebnisteil Kapitel 9). Wird $\Delta\tilde{\mu}_e$ als Spannungsoffset interpretiert, so erklärt eine sinkende Verdampfungsenthalpie $\Delta_{at} G_{Alkali}^{Detektor}$ in Gl. (4.31), warum der Spannungsoffset zeitabhängig mit dem Abscheiden von Alkalimetall auf einer Detektorplatte steigt. Wie bereits zuvor erwähnt, ändert sich die Verdampfungsenthalpie beim Abscheiden von Kalium auf Nickel im Bereich von 1.7 V .^[26]

4.2.5. Thermodynamische Grenzfälle des Systems

Wie soeben gezeigt, lassen sich für das genannte System drei charakteristische Zustände formulieren:

1. $\Delta\tilde{\mu}_e^{Ni-K} = 0$: Die Elektroden befinden sich über den äußeren Stromkreis im elektronischen Gleichgewicht und es wird keine Spannung zwischen ihnen gemessen. Sind Emitter und Detektor bei derselben Temperatur, fließt daher kein messbarer Strom zwischen ihnen. Die Ionen an beiden Elektroden hingegen befinden sich über das Vakuum nicht im Gleichgewicht: $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = \Delta_R G^{atom}$. Die Vakuumgrenzflächen der Elektroden sind gegeneinander geladen: $-e\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = \Delta\Psi_e^{Ni-K}$.
2. $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K}^{Ni-K} = 0$: Durch den schnellen Austausch über das Vakuum herrscht ionisches Gleichgewicht zwischen den beiden Elektroden. Der Transport der Elektronen durch den äußeren Stromkreis ist gehindert, sodass sich eine Spannung zwischen den beiden Elektroden aufbaut (ähnlich der elektromotorischen Kraft): $\Delta\tilde{\mu}_e^{Ni-K} = \Delta_R G^{atom}$. Die Vakuumgrenzflächen sind gegeneinander geladen, jedoch

ist das Potentialgefälle durch die Reaktionsenthalpie verändert: $-e\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = -\Delta\Psi_{ion,K}^{Ni-K} = +\Delta\Psi_e^{Ni-K} - \Delta_R G^{atom}$.

3. $\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = 0$: Der Potentialgradient im Vakuum verschwindet und der Ladungstransport im Vakuum kommt aufgrund einer steigenden effektiven Austrittsarbeit zum Erliegen. Hierzu muss die eine Spannung angelegt werden, sodass die Kaliumelektrode im Vergleich negativer geladen wird ($U_{rep} < 0$ bzw. $U_{RF} > 0$). Die angelegte Spannung entspricht der negativen elektronischen Austrittsarbeitendifferenz $\Delta\tilde{\mu}_e^{Ni-K} = -eU_{rep} = -\Delta\Psi_e^{Ni-K}$.

Für die letzten beiden Fälle ergibt sich der Offset wie folgt: Fall 3 ist der in Abschnitt 4.2.1 hergeleitete Fall mit $q\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = 0$ und ergibt

$$eU_{offset}^{(3)} = \Psi_e^E - \Psi_e^D \quad (4.32)$$

$$eU_{offset}^{(3)} = -\Psi_{ion,M}^E - \Psi_e^D + \Delta_{ion}G^M + \Delta_{at}G_M^E \quad (4.8)$$

In Fall 2 hingegen muss der Offset um die Differenz der ionischen Austrittsarbeiten korrigiert werden, damit $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$ gilt. Es ergibt sich stattdessen

$$eU_{offset}^{(2)} = \Delta_R G^{atom} = \mu^D - \mu^E \quad (4.33)$$

$$eU_{offset}^{(2)} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^E - \Delta_{ion}G^M - \Delta_{at}G_M^D \quad (4.34)$$

Beide Offsets haben scheinbar umgekehrte Vorzeichen. Hierbei ist allerdings wichtig auf die Indizes zu achten: In Gl. (4.34) befindet sich die Verdampfungsenthalpie am Detektor und die elektronische Austrittsarbeit des Emitters, während es in Gl. (4.8) umgekehrt ist. Mit den konkreten Zahlenwerten des Beispiels ergibt Fall 2 $eU_{offset} = -1.7 \text{ eV}$, während Fall 3 $eU_{offset} = -2.74 \text{ eV}$ ergibt.

Die drei denkbaren Gleichgewichtszustände unter isothermen Bedingungen sind in Abb. 4.8 als Energie-Diagramm gezeigt. Es stellt sich die prinzipielle Frage, ob bei einer Bremsfeldmessung und einer BIIT-Messung mit sich aufladener Elektrodenoberfläche derselbe Zustand abgefragt wird. Fall 3 beschreibt mit $\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = 0$ die klassische Bremsfeldmessung wie in Abschnitt 3.5 diskutiert: Es sollte ein Sättigungsstrom für niedrige Bremsspannungen U_{RF} beobachtet werden und ein exponentieller Abfall für hohe.

Bei einem Aufladungsexperiment stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen auftretenden und abfließenden Ladungsträgern ein. Wie in Abschnitt 4.1 erklärt, sollte die-

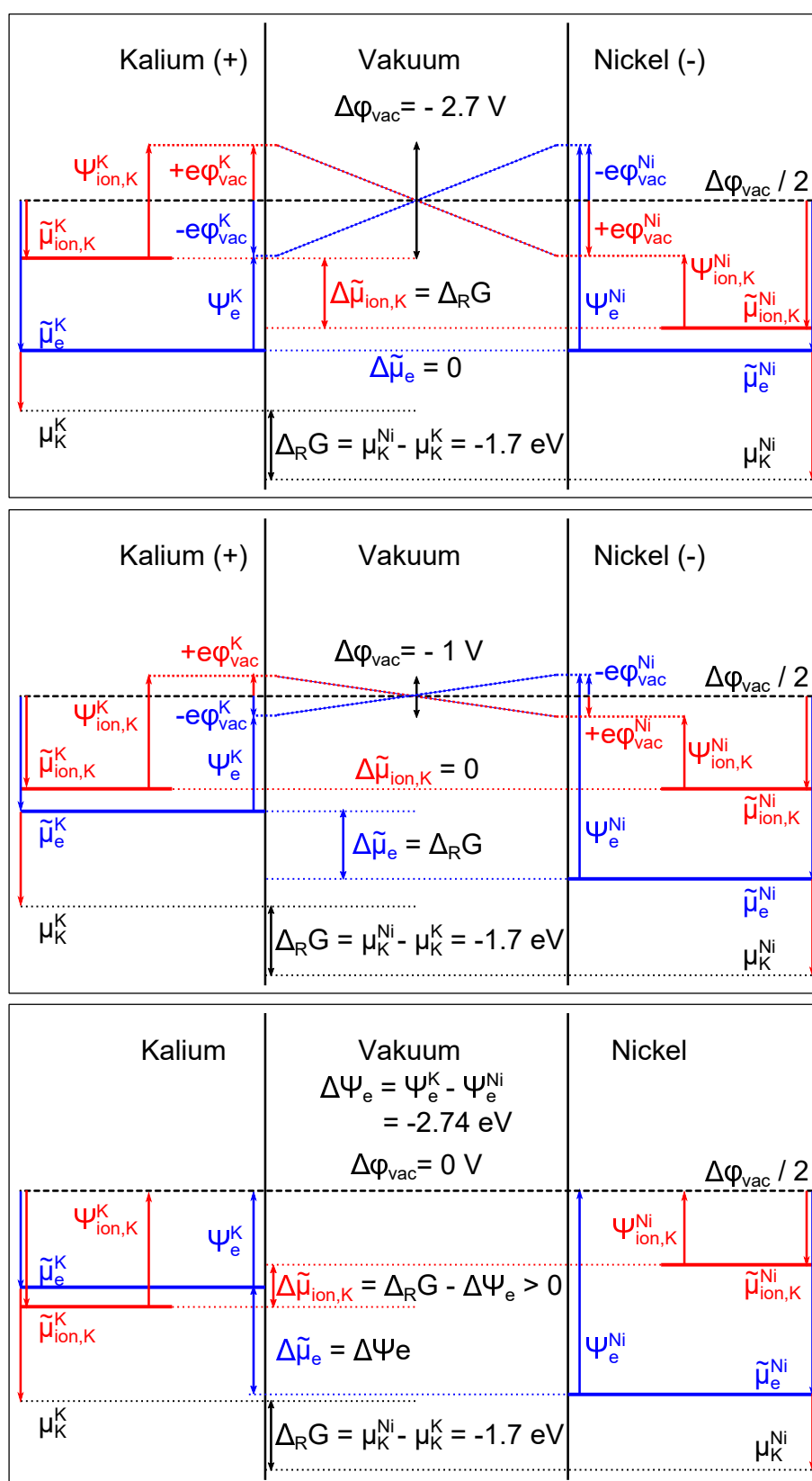


Abbildung 4.8.: Energieschema der beschriebenen drei thermodynamischen Grenzfälle.
 Von oben nach unten: $\Delta\tilde{\mu}_e^{Ni-K} = 0$, $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K}^{Ni-K} = 0$ und $\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = 0$.

ses Gleichgewicht prinzipiell durch den Schnittpunkt eines exponentiellen Abfalls und der linearen ohmschen Strom-Spannungs-Kennlinie charakterisiert sein. Hierbei wurde angenommen, dass Fall 3 auch dort gilt. Für das Aufladen der Elektrodenoberfläche muss der Ionenstrahl allerdings Arbeit verrichten, die er durch die Repellerspannung U_{rep} und das Heizen des Emitters bekommen hat. Es wäre damit alternativ denkbar, dass nur solange von ihm Arbeit verrichtet werden kann, bis $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K}^{Ni-K} = 0$ gilt.

Der Unterschied zwischen Fall 2 und Fall 3 beträgt $\Delta_R G^{atom}$ und damit etwa 1.7 V. In der Literatur^[26] wurde Nickel mit Alkalimetallen beschichtet und beobachtet, dass Ψ_e^{det} und $\Delta_{at} G_K^{det}$ qualitativ unterschiedliche Abhängigkeiten vom Bedeckungsgrad zeigen: So zeigt Ψ_e^{det} ein Minimum, währenddessen $\Delta_{at} G_K^{det}$ monoton sinkt. Auch ist die Änderung in Ψ_e^{det} etwa doppelt so hoch wie in $\Delta_{at} G_K^{det}$ (2.7 V vs 1.7 V).

Wird der Spannungsoffset bei unbedeckter Detektoroberfläche ($t = 0$) mit dem Offset nach langer Beschusszeit (d.h. voller Bedeckung) verglichen, so müsste sich die auftretende Verschiebung um 1 V unterscheiden, je nachdem welcher der beiden Fälle vorliegt. In Fall 3 sollten beide Offsets direkt mit der elektronischen Austrittsarbeit zusammenhängen, während sie in Fall 2 noch um die Verdampfungsenthalpien reduziert werden würden. Es bietet sich somit an, ein BIIT-Experiment $K^+@Ni(100)$ durchzuführen, um die beiden Fälle zu unterscheiden.

4.2.6. Empirische Formel für den Offset

Doktorand S. Schuld hat zeitgleich zur Arbeit des Autoren Bremsfeldmessungen an Alumosilikat-Emitttern durchgeführt. Es wurde etwas Alumosilikat mit dem Alkalimetall i (z.B. Leucit für $i = K$) auf ein Molybdän-Filament aufgebracht und erhitzt. Es wurden die Alkaliionen Li^+ bis Cs^+ untersucht. Gemessen wurden die Ströme als Funktion der Repellerspannung U_{rep} und einer Bremsspannung U_{RF} an einem Netz zwischen Emitter und Detektor (Details siehe Abschnitt 10.2, S. 212).^[78,79]

Die U_{rep} -Kurven wurden gegen $(U_{rep})^{3/2}$ aufgetragen und auf $I_{back} = 0$ extrapoliert. Die Bremsfeldkurven hingegen wurden abgeleitet und die Position des Maximums der verzerrten Gauß-ähnlichen Kurve gegen die angelegte Repellerspannung aufgetragen. In beiden Fällen ist der Schnittpunkt mit der Repellerspannungsachse ungefähr bei +1.7 V, was als Spannungsoffset bezeichnet wurde.^[78,79] Dieser Zahlenwert lässt sich am Beispiel von Li^+ durch folgende empirische Formel beschreiben:

$$+ eU_{offset}^{RF} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^{Mo} - \Delta_{ion} G^M > 0 \quad (4.35)$$

Für Fall 2 ($\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$) der theoretischen Herleitung gilt

$$eU_{offset}^{(2)} = \Delta_R G^{atom} = \Delta\Psi_e^{E-D} + \Delta\Psi_{ion,M}^{E-D} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^E - \Delta_{ion} G^M - \Delta_{at} G_M^D \quad (4.36)$$

und für Fall 3 ($q\Delta\varphi_{vac}^{Ni-K} = 0$)

$$eU_{offset}^{(3)} = \Delta\Psi_e^{E-D} = \Psi_e^E - \Psi_e^D = -\Psi_{ion,M}^E - \Psi_e^D + \Delta_{ion} G^M + \Delta_{at} G_M^E \quad (4.37)$$

Im Vergleich mit der empirischen Gleichung (4.35) fallen einige Besonderheiten auf:

- Anstelle der elektronischen Austrittsarbeit des Emittermaterials (Alumosilikat) Ψ_e^E gelingt die quantitative Beschreibung der Daten mit der Austrittsarbeit des Molybdän-Filaments Ψ_e^{Mo} . Dies ist überraschend, da das Alumosilikat zunächst zersetzt werden müsste und daher ggf. zusätzliche Arbeit nötig ist. Während $\Psi_e^i + \Psi_{ion}^i$ voraussichtlich die zur Zersetzung nötige Energie mit einschließt, wenn sie an derselben Probe gemessen wurden, ist es überraschend, dass die Beschreibung mit Ψ_e^{Mo} quantitativ gelingt. Zu beachten ist allerdings, dass die elektronische Austrittsarbeit der Stahldetektorelektrode ähnlich hoch wie Ψ_e^{Mo} sein könnte.
- Das Alkaliion i wird zwar im Vakuum neutralisiert ($-\Delta_{ion} G^i$), aber es wird keine Abscheidungs- bzw. Verdampfungsenthalpie $\Delta_{at} G_M^i$ beobachtet. Je nachdem, welcher Fall vorliegt, sollte die auf dem Emitter oder dem Detektor von Bedeutung sein. Möglicherweise trägt diese beispielsweise nur zum Erhitzen der Detektorelektrode bei, ohne dass sie einen elektrischen Beitrag zum Spannungsoffset liefert.

Welcher der beiden Fälle wurde bei der Ermittlung der empirischen Formel abgefragt? Da es sich konzeptionell um eine Bremsfeld-Messung handelt, läge Fall 3 nahe. Für $\Delta_{at} G_M^E = 0$ führt die Gleichung jedoch zum falschen Vorzeichen. Für Fall 2 müsste $\Delta_{at} G_M^D = 0$ gelten und die elektronische Austrittsarbeit aus dem Alumosilikat der aus dem Molybdänfilament entsprechen. Die Abscheidungsenthalpie $\Delta_{at} G_M^D$ auf dem Detektor kann jedoch wie im Falle von K auf Ni im Bereich von 1.7 eV liegen und damit alles andere als vernachlässigbar sein. Außerdem müsste sie anfangs noch vom Detektormaterial abhängen.

Eine Fallunterscheidung kann somit nur auf Basis konkreter experimenteller Daten erfolgen. Daher werden die publizierten Messkurven für Li^+ in Kapitel 10 noch einmal genauer betrachtet.

4.3. Offene Fragestellungen zum Modell

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Aspekte nicht diskutiert, da diese den Umfang sprengen würden bzw. nicht ausreichend experimentelle Daten vorliegen, um eine sinnvolle Diskussion durchzuführen:

1. Wie ändert sich der Spannungsoffset, wenn statt einer Metallelektrode ein Festkörperelektrolyt beschossen wird? Da nun die Metallelektrode nicht mehr die Grenzfläche zum Vakuum darstellt, müsste sich die dazugehörige Austrittsarbeit ändern. Da bereits der Beschuss des einfacheren Modellsystems Schwierigkeiten bei der Interpretation bereitet, wurde von einer weiteren Verkomplizierung des Systems abgesehen. In der Literatur findet sich die elektrochemische Behandlung von einem Festkörperelektrolyten beispielsweise in ⁸: Dort wird ein Chlorgassensor bestehend aus einer Silberelektrode und Silberchlorid als Festkörperelektrolyt betrachtet, was dem bei BIIT vorliegenden Fall nahe kommt.
2. Wenn ein Festkörperelektrolyt mit zwei mobilen Alkaliionen (z.B. Na^+ und K^+ in dem Glas D263T) beschossen wird, wird nur die Abscheidung eines der Metalle (Na) an der Rückseitenelektrode beobachtet.^[59] Dies erscheint analog zu einer Metallabscheidung in Lösung und der damit verbundenen Elektrochemischen Spannungsreihe. Wie wird der Spannungsoffset hierdurch beeinflusst?
3. Was passiert mit dem Emittermaterial bei Emission von Alkaliionen? Um den äußeren Stromkreis zu schließen, muss ein Elektron das Alumosilikat verlassen damit es zum Detektor wandern kann. Hierzu müssten zum Beispiel Oxidanionen zu Sauerstoff oxidiert werden. Dieser elektrochemische Zersetzungsprozess sollte aber eine gewisse Energie erfordern, die wiederum in den Spannungsoffset eingehen könnte. Bildet die Summe aus ionischer und elektronischer Austrittsarbeit aus dem Emittermaterial dies korrekt wieder, oder müsste noch eine weitere Größe gemessen werden?

⁸J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, S. 403f.^[53]

5. Ionentransport durch Gläser

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Elektrodifusionsprofile in ionenleitenden Calciumphosphat- und Borat-Gläsern erzeugt. In diesem Kapitel soll daher kurz auf deren Eigenschaften eingegangen werden und welche Modelle zum Ionentransport in Gläsern in der Literatur diskutiert werden.

5.1. Glasstruktur und Eigenschaften

Gläser sind amorphe Festkörper, die anders als Kristalle zwar eine Nahordnung aber keine Fernordnung aufweisen. Sie ähneln damit in ihrer Struktur einer Flüssigkeit und weisen wie diese isotrope Eigenschaften auf.^[63] Anders als Kristalle haben Gläser keinen scharf definierten Schmelzpunkt.^[63]

Das klassische ionische Glas besteht aus einem Gemisch von Netzworkebildern und Netzworkewandlern.^[11] Kalk-Natron-Glas (Fenster- und Flaschenglas) beispielsweise besteht aus SiO_2 mit einem Zusatz von Na_2O und CaO .^[63] Der Netzworkebildner SiO_2 bildet lange Ketten aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern, welche zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft sind. Typische Netzworkebildner sind SiO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 .^[11] Der Winkel der Metall-Sauerstoff-Metall-(M-O-M)-Bindung ist anders als bei Kristallen variabel, wodurch auf größerer Längenskala die Ordnung verloren geht.

Als Netzworkewandler werden häufig Alkali- oder Erdalkalioxide eingesetzt.^[11] In Silikat- und Phosphatgläsern brechen sie einzelne M-O-M-Bindungen auf und ersetzen diese durch nicht-verbrückende Sauerstoffatome (NBO).^[63] Dadurch sinkt der Verknüpfungsgrad des Netzwerkes und damit die sogenannte Glasübergangstemperatur T_g . Um den Verknüpfungsgrad der Koordinationspolyeder zu beschreiben, kann die Q^i -Terminologie verwendet werden: Der Index i beschreibt, wieviele der Sauerstoffatome verbrückend sind.^[8] PO_4^{3-} ist somit ein Q^0 -Polyeder und hat keine Verknüpfung zu anderen Tetraedern, wohingegen bei Q^3 alle drei Sauerstoffatome verbrückend sind. Letzteres tritt beispielsweise in reinem P_2O_5 auf, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Experimentell kann das Verhältnis der Tetraedertypen beispielsweise mittels ^{31}P -NMR untersucht werden.^[8]

Die in dieser Arbeit untersuchten Calciumphosphat-Gläser der Zusammensetzung $(0.55 - x)\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{CaO} \cdot 0.45\text{P}_2\text{O}_5$ (M: Na, K, Rb) fallen in die Kategorie der Poly-

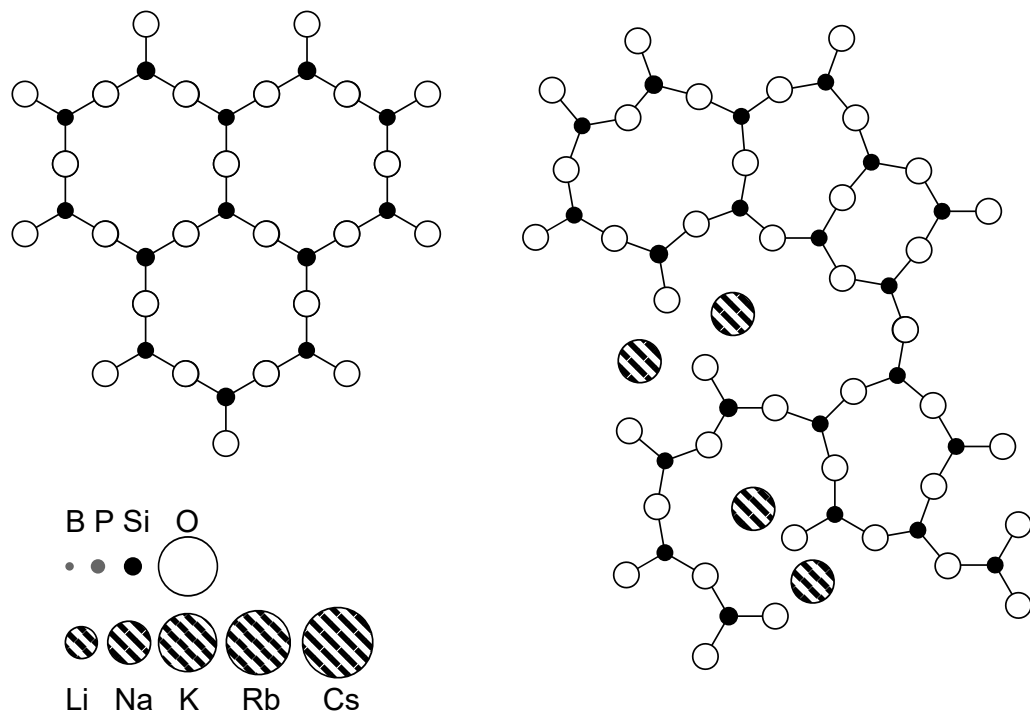


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern in kristalliner Kieselsäure (links oben) und amorpher Kieselsäure (rechts oben). Durch Zugabe eines Glaswandlers z.B. Na_2O (rechts unten) werden Sauerstoffbrücken gesprengt und das Netzwerk aufgeweitet. Die Natriumionen sitzen in den vergrößerten Hohlräumen der Struktur. Links unten sind die Radienverhältnisse typischer Glasbestandteile gezeigt (für tabellierte Werte siehe S. 243). Abb. adaptiert nach^[94] S. 50ff und^[42].

phosphatgläser: Sie weisen lange Ketten aus Q^2 -Tetraedern $[-\text{O} - \text{PO}_2^- - \text{O}-]$ auf, an deren Ende sich jeweils ein Q^1 -Tetrader $[-\text{O} - \text{PO}_3^{2-}]$ befindet.^[8]

Reine Boratgläsern bestehen aus trigonal-pyramidalen $\text{BO}_{3/2}$ -Bausteinen. Werden geringe Mengen an Netzwerkwandler (unter 25 mol%) hinzugegeben, so entstehen $\text{BO}_{4/2}$ -Tetraeder. Anders als bei SiO_2 und P_2O_5 steigt hierdurch die räumliche Verknüpfung der einzelnen Ketten untereinander.^[63] Erst bei höheren Alkalioxidkonzentrationen werden Sauerstoffbrücken gebrochen und die Vernetzung sinkt wieder. Dies äußert sich in einem anormalen Verhalten von beispielsweise Glasdichte und thermischem Ausdehnungskoeffizienten, wobei bei etwa 16 mol% Alkalioxid ein entsprechendes Maximum bzw. Minimum auftritt.^[94]

Das binäre Alkaliboratglas mit einem Alkalioxidgehalt von 16 mol% ist beim Anblick transparent und klar. Durch Elektronenmikroskopie kann jedoch gezeigt werden, dass das Glas nicht homogen ist, sondern eine Mikroheterogenität aufweist: Es kommt

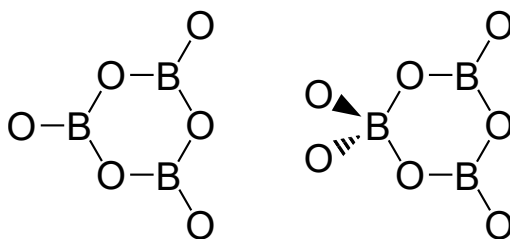


Abbildung 5.2.: Boroxol-Ring (links) und Triboratgruppe (rechts) als grundlegende Strukturbausteine in Boratgläsern. Letztere entsteht durch Zugabe eines Glaswandlers, sodass $\text{BO}_{4/2}$ -Tetraeder entstehen.^[94]

zu einer Phasentrennung mit vielen kleinen ($\leq 0.2 \mu\text{m}$) Na_2O -reichen Tröpfchen in einer B_2O_3 -reichen Matrix.^[94] Die Tendenz zum Entmischen steigt bis zu einem Gehalt von 16 mol% und verschwindet ab 26 mol%. Als Ursache für die Entmischung wird der unterschiedliche Platzbedarf der trigonal-pyramidalen und der tetraedrischen Bausteine angenommen, deren Häufigkeitsverhältnis sich durch die Zugabe vom Alkali-oxid verändert. Zu einer Entmischung kommt es auch bei anderen binären Gläsern wie $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.^[94]

Gläser können klassisch durch schnelles Abkühlen einer Schmelze erzeugt werden (Melt-Quench-Methode), oder aber heutzutage auch über Sol-Gel-Verfahren, Kugelmühlen oder durch Tempern von schichtweise aufgedampften Dünnschichten.^[63] Wird eine Schmelze aus den oben genannten Glaskomponenten ausreichend schnell gekühlt, so kristallisiert sie am Schmelzpunkt nicht, sondern erstarrt in ihrer derzeitigen Unordnung: Der Struktur wird nicht ausreichend Zeit gegeben, um in die energetisch günstigste Struktur bei dieser Temperatur zu relaxieren.^[11] Der Glaszustand ist somit thermodynamisch nicht stabil, aber die Umwandlung in einen Kristall ist durch die sehr hohe Viskosität kinetisch gehemmt. Bei der Glasübergangstemperatur T_g benötigt das Glas Minuten bis Stunden zum Relaxieren, weit unterhalb dieser Temperatur hingegen Jahre.^[11]

Die Glasübergangstemperatur T_g ist definiert als die Temperatur, an der die Viskosität ca. $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ beträgt.^[11] Sie spiegelt den Vernetzungsgrad des Netzwerkes wider und ist abhängig von der Kühlrate: Je schneller gekühlt wird, desto höher ist die Glasübergangstemperatur und umso weiter ist das Glas energetisch vom thermodynamisch günstigeren Kristall entfernt. Dies drückt sich z.B. in einer verringerten Dichte gegenüber dem Kristall aus (siehe Abb. 5.3).^[63] Für die Messung der Glastemperatur mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist es daher nötig, eine definierte Heiz- und Kühlrate vorzugeben (typischerweise 10 K/min).

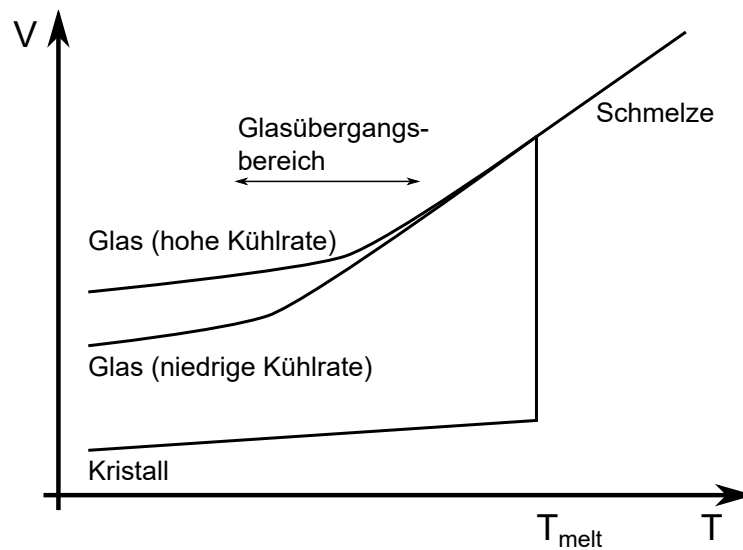


Abbildung 5.3.: Volumen-Temperatur-Kurve einer glasbildenden Schmelze. Wird langsam gekühlt, kommt es am Schmelzpunkt zur Kristallisation und einer sprunghaften Änderung des molaren Volumens. Wird die Schmelze hingegen abgeschreckt, so erstarrt die unterkühlte Schmelze zum Glas. Wie weit sich das Glas dem thermodynamisch günstigeren Kristallzustand annähern konnte, hängt von der Kühlrate ab. Abb. adaptiert nach ^[62] S. 495.

Die Kationen des Netzwerkwandlers sitzen in Lücken des Netzwerks und kompensieren dort die Ladung der modifizierten Ketten. Anders als die Ketten sind die Kationen auch bei niedrigen Temperaturen vergleichsweise mobil und bewirken, dass ionische Gläser ionenleitend sind.^[11] Dabei sind divalente Kationen in der Regel stärker an das Netzwerk gebunden als Monovalente und somit weniger mobil.^[63] Während die globale Struktur des Glases aufgrund der hohen Viskosität eingefroren ist, ist die Dynamik der Kationenlücken im Netzwerk in der Literatur umstritten.^[3,11]

Für Gläser der Zusammensetzung $M_1M_2Si_2O_5$ (M_1, M_2 : Cs oder K) wurde mittels Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Messungen gezeigt, dass sich die lokalen Umgebungen von K^+ und Cs^+ deutlich voneinander unterscheiden. Selbst im Mischglas $KCsSi_2O_5$ besetzen beide Ionen die jeweils von ihnen auch im Reinglas bevorzugte Umgebung.^[28] Es gibt somit in dem Glas mindestens zwei verschiedene Arten von Plätzen für die Kationen. Hinzu kommen freie Plätze, welche möglicherweise von beiden Ionen genutzt werden können. Es ist jedoch strittig, was passiert, wenn das Ion in einer Lücke nach der Synthese experimentell austauscht wird: Wandelt sich eine K-Lücke strukturell in eine Cs-Lücke um oder nicht? Die Annahme einer Umwandlung wird im Dynamic Structure Model^[50] von Maass, Bunde und Ingram gemacht, hingegen

von Baranovskii und Cordes als unnötig betrachtet, um die experimentellen Befunde theoretisch zu beschreiben (siehe Folgeabschnitt).^[3]

5.2. Transportmodelle im Gläsern

Bei der theoretischen Beschreibung der Leitfähigkeit in ionenleitenden Gläsern existiert noch kein Konsens über das zugrundeliegende Modell.^[3] In der Literatur herrscht Uneinigkeit unter anderem über folgende Fragen:

1. Reagiert das Glasnetzwerk bei niedrigen Temperaturen auf die Bewegung der Ionen („Dynamic Structure Model“^[50]) oder ist die Potentiallandschaft starr („Random Energy Model“)?^[3,20]
2. Wenn die Potentiallandschaft starr sei, müsste das Glas dann analog zu einem intrinsischer Halbleiter mit Bandlücke^[20] oder als Metall ohne Bandlücke^[3,42] beschrieben werden?

Bei den Modellen herrscht typischerweisen Einigkeit darüber, dass es eine diskrete Zahl an Ionenplätze im Glas geben muss.^[20] Jeder Platz beinhaltet aufgrund der Ionengröße und der Coulomb-Abstoßung nur genau ein Ion, sodass die mobilen Ionen statistisch als Fermiionen behandelt werden können.^[20] Diese Plätze können leer sein oder besetzt sein, wobei typischerweise vermutet wird, dass nur 1-3% der verfügbaren Plätze unbesetzt sind.^[21] Außer bei dem seltenen Isotop ${}^6\text{Li}^+$ handelt es sich bei allen stabilen, einfach geladenen Alkaliionen um Fermionen, da ihre Summe von Neutronen, Elektronen und Protonen ungerade ist. Zwischen den Zuständen kommt es zu thermisch aktivierten Sprüngen, was sich experimentell im Arrhenius-Verhalten der Leitfähigkeit σ bzw. dem Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* äußert.^[3]

Das entwickelte Modell muss zusätzlich eine Reihe von experimentellen Beobachtungen erklären (vgl.^[11]). Insbesondere muss erklärt werden, warum die Gleichstromleitfähigkeit σ extrem stark vom Alkaliionengehalt n abhängt ($\sigma \propto n_{alkali}^Y$) und die Aktivierungsenergie E_{act} mit steigendem Alkaliionengehalt sinkt ($E_{act} \propto \ln(1/n_{alkali})$).^[11,39] Die Aktivierungsenergie sinkt somit, wenn der mittlere Abstand zwischen zwei Alkaliionen sinkt.^[96] Im Falle der Alkaliboratgläser wird experimentell mitunter auch der Zusammenhang $\ln(\sigma) \propto n_{alkali}$ beobachtet.^[38,39]

Weiterhin muss der Mischalkaliefekt erklärt werden, d.h. warum die Gleichstromleitfähigkeit eines ternären Glases bei einem gewissen Mischungsverhältnis ein Minimum aufweist, wenn gleichzeitig zwei mobile Alkali- oder Erdalkalielemente in einem

Glas vorkommen (vgl. Abschnitt 12.2). Der Effekt ist stärker, je niedriger die Temperatur ist und je ähnlicher die Radien der beiden (Erd)Alkaliionen sind.^[94] Das Modell muss auch erklären, warum eine geringe Zugabe eines Fremdions den (Tracer-)Diffusionskoeffizienten des häufigeren Alkaliions einbrechen lässt.^[11] Da beispielsweise die Mischalkaliboratgläser ein Haven-Verhältnis $H_R = D^*/D^\sigma$ deutlich kleiner als 1 aufweisen, deutet dies darauf hin, dass die Wechselwirkung der Ionen untereinander nicht vernachlässigbar sein könnte. Stattdessen erfolgt die Ionenbewegung kooperativ, indem beispielsweise der Sprung eines Ions den darauffolgenden Sprung des vorigen Nachbarions veranlasst.^[21] Erwähnt sei hier, dass die in Kapitel 2 erklärte Messung eines Korrelationsfaktors auch bei Gläsern dazu genutzt werden kann, um herauszufinden, ob sich mechanistisch Ionen (auf Zwischenplätzen) oder Leerstellen durch das Glas bewegen.^[20,98]

Eine generelle Herausforderung stellt die Frage dar, wieviele Ionen eigentlich als mobil angenommen werden. Dies ist nötig, wenn beispielsweise die Leitfähigkeit σ in die Ionenmobilität μ bzw. den Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden soll:^[21]

$$\sigma = qn_{mob}\mu \quad (5.1)$$

Dies ist eine Frage der betrachteten Zeitskala, da sich einige Ionen sich in sehr tiefen Energietälern befinden könnten und daher lange benötigen, um das Tal zu verlassen - ggf. so lange, dass sie experimentell als immobil erscheinen.^[21]

Im Folgenden soll kurz auf die wichtigsten Modelle eingegangen werden und wie sie den für diese Arbeit relevanten Mischalkaliefekt erklären.

5.2.1. Halbleiter- und Metall-Modell

Da die Viskosität eines Glases unterhalb der Glastemperatur T_g sehr hoch ist, liegt es zunächst einmal nahe anzunehmen, dass das Glasnetzwerk nicht auf eine Bewegung der mobilen Ionen reagiert. Die Ionenplätze würden somit bei der Synthese bzw. dem Tempern des Glases erzeugt und definiert werden und sich bei der Leitfähigkeitsmessung bei niedrigen Temperaturen nicht ändern. Wenn nun auch noch die Zahl an mobilen Ionen sehr hoch ist oder die Wechselwirkung mit benachbarten Ionen sehr niedrig, dann wird die Energie eines Platzes näherungsweise konstant sein, selbst wenn sich ein Ion bewegt hat.^[3,20]

Wenn nun mit bei der Synthese leere und besetzte Lücken entstanden sind, könnten zwei Arten an Zuständen vorliegen, die analog zu einem Valenzband und einem Leitungsband in einem Halbleiter verstanden werden könnten.^[3,20] Naheliegender wäre,

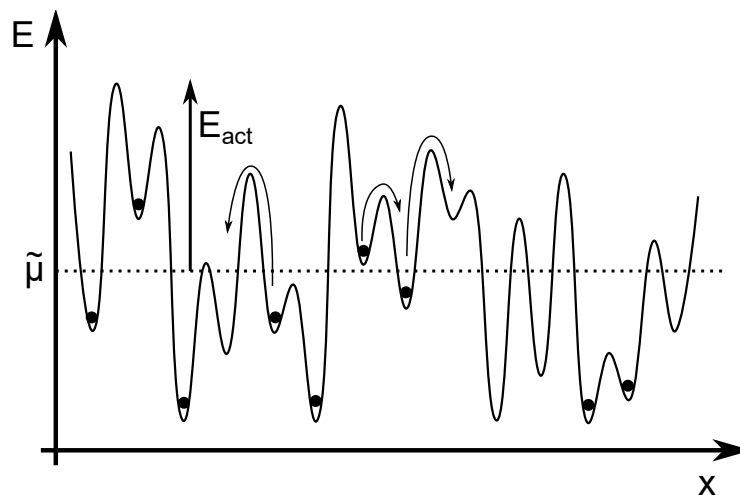


Abbildung 5.4.: Schematisches Energie-Orts-Diagramm des Random-Energy-Modells. Die mobilen Ladungsträger mit der mittleren Energie $\tilde{\mu}$ befinden sich bevorzugt in Energietälern und müssen durch thermisch aktivierte Sprünge die dazwischen liegenden Barrieren überwinden. Wenn die Teilchen sich gezielt in eine Richtung zu bewegen haben, wird die höchste auf dem Pfad auftretende Energiebarriere als Aktivierungsenergie E_{act} der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} beobachtet. Abb. nach [3].

dass in einem Alkalioxidglas zum Minimieren der Energie bevorzugt an jedem nicht-verbrückendem Sauerstoffatom eine besetzte Lücke liegt und damit die Zahl an Lücken genauso groß ist wie die Zahl an mobilen Ionen (Elektroneutralität).^[20] Die bei der Synthese befüllten Plätze werden energetisch günstiger sein als die leeren Lücken. Durch das Tempern würde die Glasstruktur sich so ändern, dass die besetzten Zustände abgesenkt und die unbesetzten erhöht werden. Als Resultat sinkt dann beispielsweise die Leitfähigkeit des Glases.^[20] Zwischen beiden Arten an Zuständen könnte eine Bandlücke vorliegen, in deren Mitte sich die Fermi-Energie der Ionen liegt: Alle darunterliegenden Zustände sind bei niedrigen Temperaturen besetzt, alle darüberliegenden Zustände hingegen leer. Zur Leitfähigkeit tragen dann nur Ionen bei, die thermisch über die Bandlücke angeregt werden. Es wird somit eine einzige Aktivierungsenergie beobachtet.^[3]

Alternativ kann als Modell angenommen werden, dass in dem ungeordneten Glas eine Potentiallandschaft mit unterschiedlich tief liegenden Energieminima vorliegt. Zwischen denen Tälern befinden sich wiederum unterschiedlich hohe Energiebarrieren (vgl. Abb. 5.4). Dies wird als „random energy model“ bezeichnet. Vereinfacht kann auch angenommen werden, dass alle Täler gleich tief sind („random barrier model“).^[3] Um im einem Gleichstromexperiment von einer Elektrode zur anderen zu kommen, müssen die Ionen einen Pfad von durch diese Potentiallandschaft finden. Ein Schnitt entlang des

energetisch günstigsten Pfads ist schematisch in Abb. 5.4 gezeigt. Die Fermi-Energie der Teilchen wird sich bei niedrigen Temperaturen nahe der energetisch tiefsten und damit besetzten Täler befinden.^[3] Der Abstand zwischen der Fermi-Energie und der höchsten Energiebarriere auf dem Pfad tritt als Aktivierungsenergie auf.

Anders als das Halbleiter-Modell erlaubt dieses Modell, dass bei unterschiedlichen Wechselstrom-Frequenzen unterschiedlich hohe Aktivierungsenergien erklärt werden können:^[3] Bei hohen Frequenzen haben die Ionen nur eine kurze Zeitspanne, um eine Aktivierungsbarriere zu überwinden. Die Sprungrate v hängt von der Höhe der Energiebarriere E_B ab

$$v = v_0 \exp(-E_B/k_B T) \quad (5.2)$$

mit einer Versuchswahrscheinlichkeit v_0 im Bereich von $3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (entspricht 1000 cm^{-1} bzw. 30 fs).^[3]

Die Barriere darf deshalb nicht zu hoch sein, um in dem Zeitfenster, dass durch die Stromfrequenz vorgegeben wird, überwunden werden zu können.^[21] Gleichzeitig müssen die Ionen nicht die gesamte Potentiallandschaft durchqueren um zum Wechselstrom beizutragen, sondern es genügt bereits ein Sprung zwischen benachbarten Minima, selbst wenn das Ion kurze Zeit später wieder zurückspringen würde. Die beobachtete Leitfähigkeit sollte somit mit steigender Frequenz zunehmen.^[21] Da experimentell bei einer Wechselstrommessung eine niedrigere Aktivierungsenergie auftreten kann als bei einer Gleichstrommessung, legt dies nahe, dass das zuerst genannte Halbleitermodell nicht stimmen kann, sondern eine Beschreibung über das Random-Energy-Modell erfolgreicher ist.^[3]

5.2.2. Beschreibung mittels Perkolationstheorie

Auf Basis des vereinfachten Random-Barrier-Modells kann bereits ein Modell entwickelt werden, dass den Mischkalkaliefekt beschreiben kann.^[3] Allerdings kann dieses nicht erklären, warum die Leitfähigkeit exponentiell mit der Kationenkonzentration n steigt. Experimentell wurde als Ursache hierfür eine logarithmische Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration identifiziert, was somit eine Erweiterung auf das Random Energy Model erfordert. Hierbei wird angenommen, dass für die energetisch am niedrigsten liegenden Zustände angenommen werden kann, dass die Zustandsdichte $g(\epsilon)$ dort näherungsweise exponentialverteilt ist^[3]

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon_0} \exp\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \quad (5.3)$$

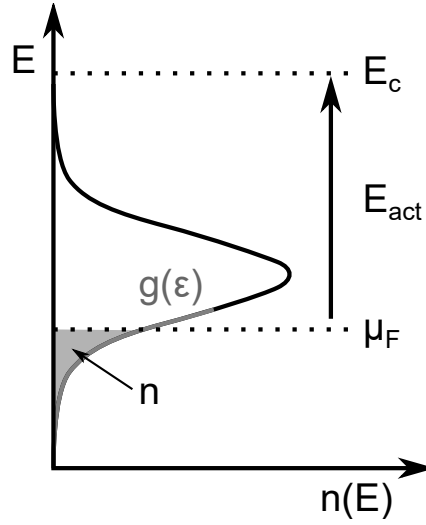


Abbildung 5.5.: Illustration des Ansatzes nach dem Random-Energy-Modell: Eine gaus-sförmige Verteilung der Platzenergien wird von unten mit n Teilchen befüllt, wobei die Teilchenzahl der markierten Fläche entspricht. Das höchste besetzte Niveau bei 0 K entspricht der Fermi-Energie μ_F . Der Abstand zwischen dieser Energie und der höchsten Potentialbarriere E_C entspricht der Aktivierungsenergie E_{act} . Abb. in Anlehnung an^[42].

und die untersten n Zustände bis zur Fermi-Energie μ_F mit Kationen besetzt sind. So lässt sich die Fermi-Energie μ_F berechnen als

$$n = \int_{-\infty}^{\mu_F} g(\epsilon) d\epsilon \quad (5.4)$$

Die Aktivierungsenergie E_{act} für den Gleichstromtransport - d.h. die höchste zu überwindende Barriere^[21] - ist die Differenz zwischen einer kritischen Mindestenergie E_C und der bei 0 K höchsten besetzten Energie μ_F . Daraus folgt aufgrund des Arrheniusverhaltens der Leitfähigkeit

$$E_{act} = E_C - \mu_F = E_C + \epsilon_0 \ln(1/n) \quad (5.5)$$

$$\sigma_{dc} \propto \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T}\right) \propto n^{\epsilon_0/k_B T} \quad (5.6)$$

Um einen Ausdruck für die kritische Mindestenergie E_C erhalten und den Mischkallieffekt zu theoretisch zu beschreiben, greift dieses Modell auf die Perkolations-theorie zurück.^[3]

Hierbei wird von einem unendlich großen (z.B. kubischen) Gitter aus Ionenplätzen ausgegangen. Die zwischen den Plätzen liegenden Kanten (Energiebarrieren) sind zufällig entweder überwindbar oder nicht (Kantenperkolation). Miteinander verbundene

Plätze werden als zusammenhängend betrachtet und als Cluster bezeichnet. Gesucht wird der Mindestanteil p an *zufällig* geöffneten Barrieren, damit ein Cluster existiert, der alle Ränder des Gitters berührt.^[33] In diesem Fall kann ein Ion entlang des sogenannten Perkulationspfades von einer Seite der Probe zu einer beliebigen anderen diffundieren und begegnet auf dem Weg einer maximalen Barriere E_C , der Perkulationsbarriere.^[3] Der Anteil an Barrieren, welche das Ion dabei mindestens überwinden muss, ist über die Geometrie des Gitters bestimmt und beträgt im Falle eines kubischen Gitters 25%. Ist somit die Verteilung an Energiebarrieren bekannt (z.B. als Gauß-Verteilung angenommen), kann somit durch Integrieren die maximal zu überwindene Energiebarriere berechnet werden.^[3] Da der Percolationscluster aus zufällig platzierten Barrieren entstanden ist, besitzt der für den Transport entscheidene Percolationspfad zahlreiche Seitenarme mit offenen Enden, in welche sich ein zufällig wanderndes Teilchen verlaufen kann.^[33]

Der Mischkalieffekt in Gläsern mit zwei mobilen Kationen wird im Random Barrier Modell aus einem gegenseitigen Blockieren von Kationenplätzen hergeleitet.^[3] Bei der Synthese des Glases wird die Menge an Kationenlücken festgelegt, die sich strukturell an Kation A oder B angepasst haben, um die Energie zu minimieren. Die Plätze seien nur für das jeweilige Kation zugänglich. Darüber hinaus gibt es leere, energetisch ungünstigere Plätze, welche von beiden Ionen genutzt werden können. Anders als beim Dynamic Structure Modell können sich die Plätze nicht einander umwandeln, d.h. die Glasmatrix ist starr.^[3]

Da durch die Substitution Teile des Gitters nicht mehr zugänglich sind, müssen beide Kationen jeweils höhere Energiebarrieren zu überwinden, um jeweils einen eigenen Perkulationspfad zu bilden. Die damit höhere Perkulationsbarriere bewirkt eine höhere Aktivierungsenergie und somit bei einer gegebenen Temperatur eine exponentiell, um Größenordnungen niedrigere Leitfähigkeit.

5.2.3. Dynamic Structure Modell

Beim Dynamic Structure Modell wird davon ausgegangen, dass es zwei unterschiedliche Arten von Kationen A und B gibt, sowie dazugehörige Kationenplätze A^* und B^* .^[50] Des Weiteren gibt es leere Kationenlücken C^* . Ist eine A- oder B-Lücke eine gewisse Zeitspanne τ_A bzw. τ_B leer, so wandelt sie sich in eine C^* -Lücke um. Ist eine Lücke C^* für dieselbe Zeitspanne von einem Kation besetzt, wandelt sie sich in eine Lücke des jeweiligen Kationentyps um. Das unterschiedliche Kationen jeweils charakteristische Umgebungen haben, wurde mittels EXAFS Messungen gezeigt (siehe Abschnitt 5.1). Für das Modell wird somit postuliert, dass sich die Lücken auch bei Temperaturen weit

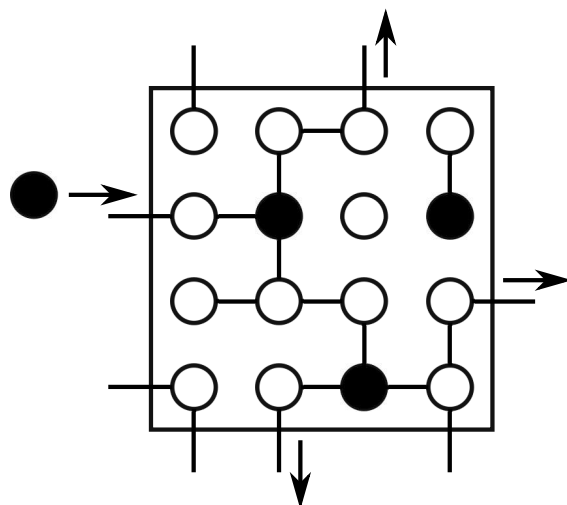


Abbildung 5.6.: Illustration zum Konzept der Kantenperkolation. Es liegt ein unendlich großes Gitter mit leeren Ionenplätzen vor (hohle Kreise). Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit p kann die Barriere (Kante) zwischen zwei benachbarten Plätzen überwunden werden. Gesucht ist die kritische Wahrscheinlichkeit p_c , für die gilt, dass sich bei zufälliger Verteilung der geöffneten Barrieren immer ein durchgängiger Pfad von einem Gitterende zum anderen ergibt. Dann existiert für ein von links kommendes Ion ein Pfad zu jedem anderen Rand des Gitters.

unterhalb der Glasübergangstemperatur an die jeweilig beinhalteten Ionen anpassen können.^[50]

Ein Sprung eines Ions ist nur dann möglich, wenn ihm eine Lücke beliebigen Typs benachbart ist. Der Sprung z.B. eines Ions A in eine Lücke des A-Typs erfordert eine Aktivierungsenergie von E_{AA^*} plus ggf. einen energetisch ungünstigen Beitrag ΔE_{AB^*} oder ΔE_{AC^*} dafür, dass die entsprechende Lücke zunächst in eine des A-Typs umgewandelt werden muss. Die Sprungwahrscheinlichkeit sei thermisch aktiviert mit der genannten Aktivierungsenergie, d.h. die Strafbeiträge wirken sind exponentiell auf die Wahrscheinlichkeit aus.^[50]

In der Literatur wird unter diesen Annahmen eine Monte Carlo Simulation von N Teilchen der Sorten A und B auf einem kubischen Gitter durchgeführt und ausgewertet.^[50] Der Anteil von A bzw. B wird variiert, während die Summe der Kationen gleich bleibt. Es zeigt sich, dass sich in einem reinen Glas die Ionen A bevorzugt entlang von Pfaden bewegen, auf welchen sich bereits A^* -Lücken befinden. Spuren eines zweiten Ions B bewegen sich nur äußerst langsam, da sie in der Regel nicht in B^* -Lücken springen können, da deren Konzentration zu niedrig ist. Dennoch bewirkt ihre Anwesenheit bereits, dass auch Ion A weniger mobil wird, da einerseits weniger A-Lücken zur Ver-

fügung stehen und andererseits bestehende A-Lücken in B-Lücken verwandelt werden können, sodass bestehende Pfade unterbrochen und blockiert werden.

Mit Hilfe dieses Modells lässt sich quantitativ erklären, wieso es bei einer bestimmten Zusammensetzung zu einem Minimum der Leitfähigkeit kommt und der Diffusionskoeffizient des Minoritätsions deutlich kleiner ist als der des Majoritätsions. Auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration des Kations eines Reinglases lässt sich so korrekt wiedergeben. ^[50]

Teil II.

Experimentelle Methoden

6. Messmethoden

6.1. Bombardement Induzierter Ionentransport (BIIT)

Beim Bombardement Induzierten Ionentransport (BIIT) handelt es sich um eine 2010 im Arbeitskreis von Prof. K.-M. Weitzel (Philipps-Universität Marburg) entwickelte Methode, um die Gleichstromleitfähigkeit σ eines Festkörperelektrolyten im Hochvakuum zu bestimmen. Da bei der Methode gleichzeitig Ionen eingetragen werden, kann sie auch genutzt werden, um wohl kontrolliert Elektrodifusionsprofile mit definierter Ladung in einem Material zu erzeugen. Das bei dem Beschuss verwendete Ion muss dabei nicht zu Beginn im Material vorhanden gewesen sein, sodass beispielsweise die Diffusion von K^+ in einem Rb^+ haltigen Glas untersucht werden kann.

Mit Hilfe der Methode wurden bereits alkaliionen-haltige Calciumphosphat- und Borosilikatgläser untersucht.^[10,65,74] In dieser Arbeit werden als Schwerpunkt Mischalkali-Boratgläser untersucht, um einen Vergleich mit der Methode der Tracer-Diffusion zu ermöglichen. Die Methode ist auch auf dünne Polymermembranen z.B. aus PPX oder einem Polyelektrolyten anwendbar, die zu Beginn des Experiments noch keine Alkaliionen beinhalten.^[81,100] Die erzeugten Elektrodifusionsprofile können anschließend mit einem theoretischen Modell basierend auf der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung numerisch modelliert werden, wodurch die Diffusionskoeffizienten der mobilen Alkaliionen im Material bestimmt werden können (Abschnitt 6.3).

Ein wesentlicher Vorteil von BIIT ist, dass nur eine Kontaktelektrode an der Rückseite der Probe nötig ist, während die Frontseite quasi kontaktfrei aufgeladen wird. Dies umgeht das praktische Problem, auf die Vorseite von nanoskaligen Dünnschichten eine Metallelektrode aufdampfen zu müssen, ohne dass es dabei unbeabsichtigt zu einer Beschädigung des Films oder einem Kurzschluss am Rand des Films kommt. Die Verwendung von wenige hundert Nanometer dicken Elektrolytfilmen erlaubt es zudem, die Neutralisation auf der Probenrückseite gezielt zu untersuchen.^[59]

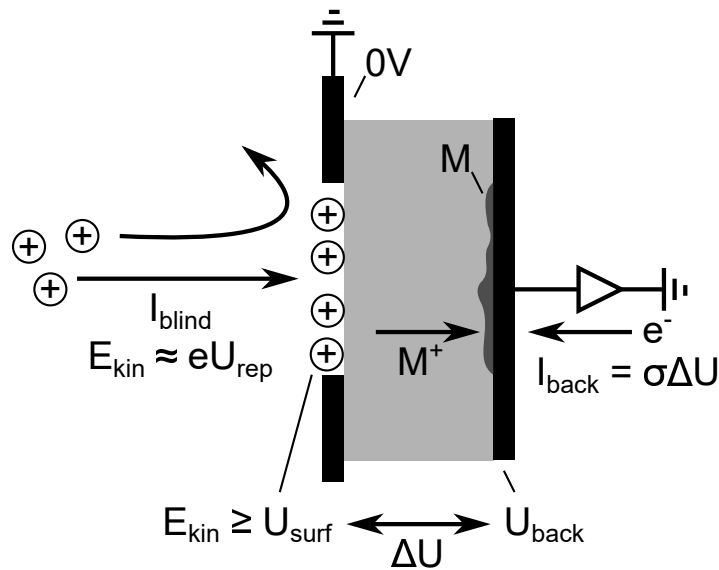


Abbildung 6.1.: Aufladung der Probenoberfläche (grau) durch einen Ionenstrahl definierter kinetischer Energie $E_{kin} \approx eU_{rep}$. Es entsteht so ein Potentialgefälle von maximal $\Delta U = U_{rep} - U_{back}$ zwischen Vorderseite und Rückseite der Probe, welches zeitlich konstant ist. Durch dieses kommt es zur Migration von Metallionen M^+ und deren Neutralisation an der Rückseitelektrode. Der Neutralisationsstrom I_{back} wird gemessen. Zu langsame Ionen mit $E_{kin} < eU_{surf}$ werden von der geladenen Oberfläche abgelenkt, sodass die Oberfläche in erster Näherung maximal auf U_{rep} aufgeladen werden kann.

6.1.1. Messprinzip

Bei der Methode des BIIT wird die Oberfläche einer Probe aufgeladen, indem sie mit geladenen Teilchen definierter, niedriger kinetischer Energie beschossen wird ($E_{kin} < 100 \text{ eV}$). Bei den Teilchen handelt es sich in der Praxis bisher um die einfach geladenen Alkalikationen K^+ , Rb^+ und Cs^+ , jedoch sollte das zugrundeliegende Prinzip auch für Anionen und Elektronen gelten. Die Verwendung letzterer werden aktuell in der Doktorarbeit von A. Hein untersucht.

Die positiv geladenen Alkaliionen werden thermionisch erzeugt und anschließend durch eine positive Spannung beschleunigt. Diese Spannung liegt am Ionenemitter und einer dazugehörigen elektrostatischen Linse an und wird als Repellerspannung U_{rep} bezeichnet. Nach der Beschleunigung beträgt die kinetische Energie E_{kin} der Ionen mit der Ladung q in erster Näherung

$$E_{\text{kin}} = qU_{\text{rep}} \quad (6.1)$$

Der Alkali-Ionenstrahl wird durch eine elektrostatische Optik auf die zu beschießende Probe gelenkt. Wenn die Probe ausreichend schlecht ionisch und elektronisch leitend ist, so werden sich die auftreffenden Ionen auf der Oberfläche ansammeln und diese aufladen. Es werden so lange weitere Ionen die Oberfläche treffen und diese aufladen, bis das abstoßende Oberflächenpotential so hoch ist, dass die kinetische Energie der Ionen nicht mehr ausreicht, um die so entstehende Energiebarriere zu überwinden.

Ab diesem Zeitpunkt ist das Oberflächenpotential zeitlich konstant. Das sich aufbauende Oberflächenpotential bewirkt außerdem, dass die auftreffenden Ionen nach kurzer Zeit nicht mehr mit ihrer vollen kinetischen Energie einschlagen, sondern nur noch sanft angelagert werden. Somit wird sowohl die ballistische Implantation der Ionen in die Oberfläche als auch eine Beschädigung durch Sputtern vermieden.

Die Rückseite der Probe ist über einen strommessenden Verstärker elektrisch geerdet, d.h. sie liegt somit auf einem negativeren Potential als die aufgeladene Oberfläche. Über die Probe existiert daher ein Potentialgefälle $U_{\text{rep}} - U_{\text{back}}$, wobei U_{back} das ggf. von 0 V verschiedene Rückseitenpotential ist. Dieses Gefälle bewirkt, dass sich die positiv geladenen Alkaliionen in die Probe hinein und in Richtung Rückseite bewegen, um dort neutralisiert zu werden. Befinden sich in der Probe bereits mobile Ionen, wie es z.B. bei ionenleitenden Gläsern üblicherweise der Fall ist, so bewegen sich diese ebenfalls und werden ggf. anstelle der bombardierten Ionen neutralisiert, um Ladungsneutralität der Probe zu gewährleisten.

Der Rückseitenstrom I_{back} (Neutralisationsstrom) wird mit dem Verstärker gemessen und erlaubt es, die Leitfähigkeit σ der Probe zu berechnen. Handelt es sich wie z.B. bei den untersuchten Gläsern um einen ohmschen Widerstand, so gilt näherungsweise der lineare Zusammenhang:

$$I_{\text{back}} = \sigma(U_{\text{rep}} - U_{\text{back}}) \quad (6.2)$$

Wenn zusätzlich die beschossene Fläche A sowie die Dicke d der Probe bekannt sind, so lässt sich die Leitfähigkeit um die verwendete Probengeometrie A/d bereinigen, um die spezifische Leitfähigkeit σ_s zu erhalten:

$$\sigma = \sigma_s \frac{A}{d} \quad (6.3)$$

Es wird somit eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie wie in Abb. 6.2 gezeigt erhalten, sofern der Rückseitenstrom durch die Leitfähigkeit σ der Probe limitiert ist.

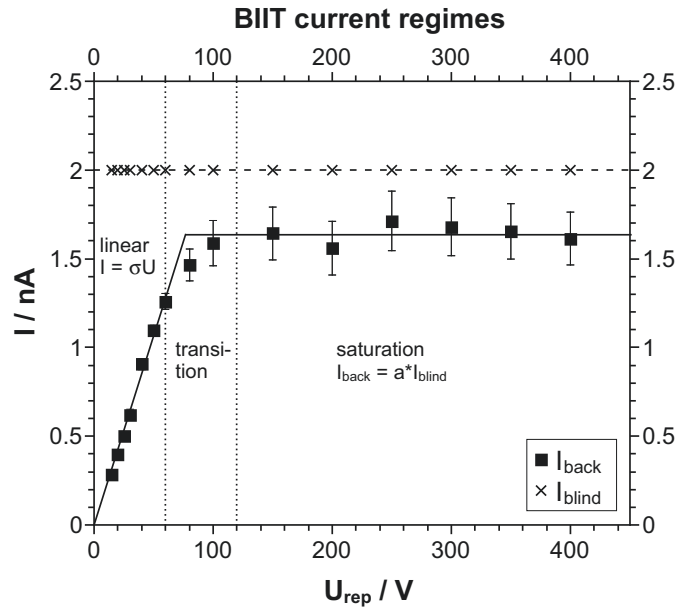


Abbildung 6.2.: Vollständiger Verlauf einer BIIT-Strom-Spannungs-Kennlinie am Beispiel eines Borosilikatglases. Bei niedrigen Repellerspannungen ist der Strom durch den Probenwiderstand definiert und die Kennlinie daher linear. Bei hohen Repellerspannungen reicht der in einer Referenzmessung gemessene Blindstrom I_{blind} nicht aus, um die Probe aufzuladen, sodass ein Plateau $I_{back} = a \cdot I_{blind}$ beobachtet wird. Abb. adaptiert aus [65].

Bei zu hohen Strömen knickt die Kennlinie zu einem näherungsweise konstanten Sättigungsstrom ab, der davon abhängt, wie stark der angebotene kontinuierliche Ionenstrahl ist. In dieser Situation ist der Rückseitenstrom, der nach $I_{back} = \sigma U_{rep}$ maximal abfließen könnte, höher als der angebotene Strom, sodass der Ionenstrahl nicht in der Lage ist, die Oberfläche weiter aufzuladen. Daher wird der gemessene Rückseitenstrom unabhängig von der kinetischen Energie der Teilchen und das hier beschriebene, zugrundeliegende Messprinzip ist nicht mehr erfüllt. Wie scharf der Übergang vom linearen zum Sättigungsbereich ist hängt davon ab, wie homogen der Ionenstrahl ist: Ist die Stromdichte $J = I/A$ ungleich über die beschossene Fläche A verteilt, so können beispielsweise Randbereiche der Probe bereits in der Sättigung sein, während andere Teile noch voll aufgeladen werden. In der Praxis ist daher ein sanfter Übergang zwischen den beiden Grenzfällen zu erwarten.

Die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_s eines Glases hängt über die Nernst-Einstein-Gleichung mit dem Diffusionskoeffizienten D zusammen (vgl. Seite 16):

$$\frac{\sigma_s}{D} = \frac{q^2 c}{k_B T} \quad (2.21)$$

Der Diffusionskoeffizient wiederum ist exponentiell temperaturabhängig. Er hängt von der höchsten zu überwindenden Energiebarriere E_{act} auf dem Pfad des Ions durch das Glas ab (vgl. Kap. 5):

$$D = D_0 \exp(-E_{act}/k_B T) \quad (6.4)$$

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit

$$\sigma_s = (D_0 q^2 c / k_B T) \exp(-E_{act}/k_B T) \quad (6.5)$$

$$\ln(\sigma_s T) = \ln(\sigma_0) - E_{act}/k_B \cdot \frac{1}{T} \quad (6.6)$$

mit $\sigma_0 = D_0 q^2 c / k_B$. Wird somit $\ln(\sigma_s T)$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ aufgetragen, so wird für einen thermisch aktivierten Sprungprozess eine Gerade erwartet, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie E_{act} gewinnen lässt (Arrhenius-Auftragung, siehe Abb. 6.3).

Das oben beschriebene Messprinzip muss auch dann noch gelten, wenn anstelle einer Glas- oder Polymerprobe eine Metallelektrode beschossen wird, hinter welcher sich ein hochohmiger Widerstand befindet. Die Metallelektrode lädt sich wie zuvor auf und bewirkt einen messbaren Stromfluss durch den Widerstand. Da es sich nun um einen rein elektronischen Leiter handelt, findet die Neutralisation der Ionen allerdings direkt an der Oberfläche statt. Ist der verwendete Widerstand durch ein Referenzexperiment bekannt, so kann mit Gl. (6.2) auf das antreibende Oberflächenpotential zurückgeschlossen werden. Dieses Modellsystem erlaubt es daher unter anderem, gezielt den Ladeprozess bei BIIT zu untersuchen und Fehlerquellen zu identifizieren (siehe Kapitel 8).

6.1.2. Messaufbau

Der grundlegende Messaufbau besteht aus einem thermionischen Ionenemitter, einer elektrostatischen Optik zum Führen der Ionen und einem temperierbaren Probenhalter. Die Komponenten befinden sich in einer Hochvakuumkammer mit einem Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die mittlere freie Weglänge der Ionen ist bei diesen Drücken im Bereich von 1 m bis 10 m, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Ionen den grob halben Meter zwischen Emitter und Probe stoßfrei überwinden

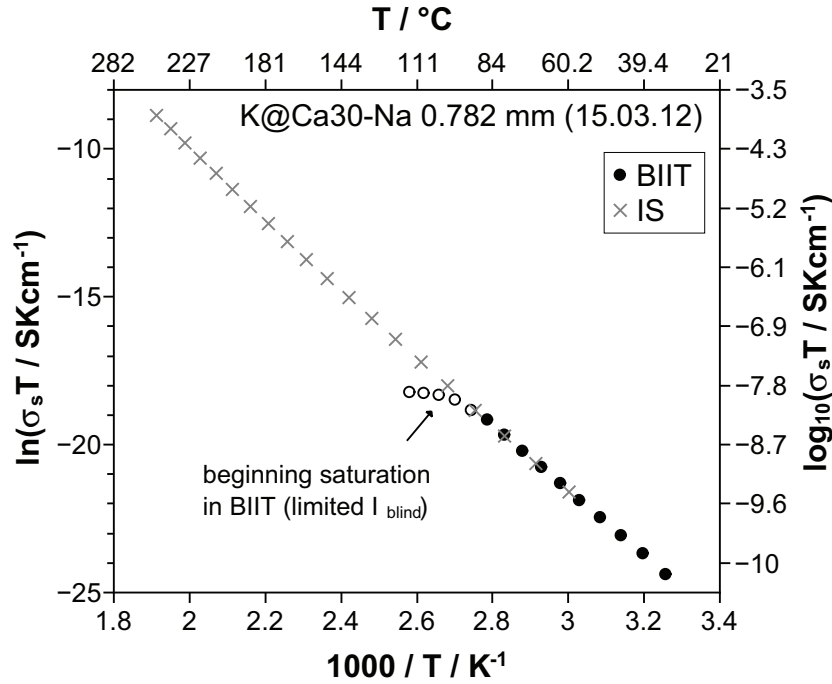


Abbildung 6.3.: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeit $\sigma_s(T)$ nach Gl. (6.6) am Beispiel eines Calciumphosphat-Glases (siehe auch Abb. 7.2 auf der Seite 117). Liegt im Spannungsbereich der linearen Anpassung schon Sättigungsverhalten vor (vgl. Abb. 6.2), so knickt die Gerade der Temperaturabhängigkeit wie oben gesehen ab, da keine höheren Leitfähigkeiten messbar sind. Für eine gezielte Messung am Limit des BIIT-Messfensters siehe Abb. 8.21 auf Seite 175.

können. Der Messaufbau ist in Abb. 6.4 gezeigt und wird nun von Emitter zu Detektor (d.h. links nach rechts) genauer beschrieben.

Der Ionenstrahl wird durch Erhitzen eines Alkali-Alumosilikats MAISi_2O_6 auf 800–950 °C erzeugt. Die Emission folgt der Richardson-Dushman-Gleichung (siehe Abschnitt 3.4).^[78,79] Das Emitttermaterial ist in der Regel im Verhältnis 1:4 oder 1:10 mit Molybdän-Pulver gemischt, um die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen. Das Gemisch befindet sich in einer Edelstahlhülse, die zusammen mit einer umgebenden Repellerlinse auf das Repellerpotential U_{rep} gelegt wird. Um die Hülse herum befindet sich ein Molybdän-Heizdraht, durch den ein Heizstrom von 4 A bis 6 A bei ca. 10 V fließt (Netzteil: Voltcraft PSP12010).

In einem Abstand von 1 cm zum Emitter befindet sich die sogenannte Abziehlinse L_1 auf dem Potential U_{abstr} . Dieses beträgt typischerweise $-2000 \text{ V} + U_{rep}$ und wird relativ zur Repellerspannung konstant gehalten. Durch das sehr hohe abziehende Feld von -2 kV/cm wird die ionische Austrittsarbeit des Emitters $\Psi_{ion,M}^E$ durch den sogenannten

Schottky-Effekt um etwa 0.2 V reduziert.^[79] Dadurch steigt die Emission, sodass mehr Blindstrom zum Aufladen der Probenoberfläche zur Verfügung steht.

Direkt vor der Probe passiert der Ionenstrahl drei bis vier Linsen mit Metallnetzen (in der Regel Nickel mit 90% bis 95% Transmission). Die jeweils äußeren beiden Linsen liegen auf Massepotential und dienen der elektrostatischen Abschirmung, damit die hohen Spannungen der Optik nicht die Feldlinien vor der Probe verzerren. Die mittlere Linse dient der Beobachtung des emittierten Blindstroms, indem von den gemessenen 5% bis 10% auftreffenden Ionenstroms I_{mesh} auf den Gesamtstrom I_{blind} zurückgeschlossen wird.

85

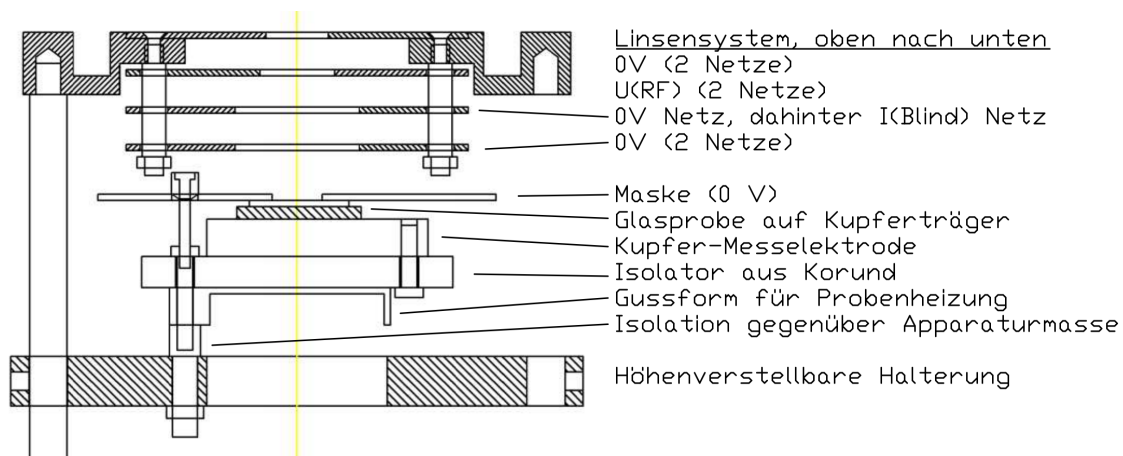


Abbildung 6.5.: Maßstabsgetreue Zeichnung des neuentwickelten Probenhalter. Zeichnung erstellt mit AutoCAD 2011 (Studentenlizenz).

lyt eingebaut wurde), findet die Messung von $I(U_{RF})$ hingegen direkt als Rückseitenstrom I_{back} statt.

Ein wesentliches Kernstück des Aufbaus folgt anschließend in Form des Probenhalters. Dieser ist in Abb. 6.5 schematisch gezeigt. Er besteht aus einer Kupfer-Messelektrode, auf die die Probe montiert wird und an der der Rückseitenstrom I_{back} gemessen wird. Die Messelektrode muss daher elektrisch sehr gut gegenüber der Apparaturmasse isoliert werden, was mittels Korundkeramik erfolgt. Die beschossene Fläche A wird definiert, indem eine geerdete Maske vor der Probe montiert wird. Diese liegt im Falle von dicken und sehr schlechtleitenden Proben auf der Probe auf (Presskontakt). Bei Dünnschichten oder im Falle des Modellsystems wird mittels Abstandshaltern etwa 3-5 mm Abstand zwischen Oberfläche und Maske eingestellt.

Die Probe selbst wird montiert, indem sie vorher mit einem leitfähigen Kleber auf einen anschraubbaren Kupferträger geklebt wird (Polytec PT E112-L oder PT E110: silberhaltiger Zwei-Komponenten-Kleber auf Epoxidharz-Basis). Der elektrische und thermische Kontakt zwischen diesem Träger und der Kupfermesselektrode wird mit einer Hochvakuum-tauglichen, elektrisch gut leitenden Wärmeleitpaste auf Silberbasis erreicht (Heat-Away 641-EV von Kager GmbH).

Auf der Rückseite des Probenhalters befindet sich eine Heizwendel aus Kanthal A ($R \approx 2..3 \Omega$). Wie beim Emitter wird dieser Heizdraht in eine Keramikgußmasse auf Zirkonoxidbasis (Ceramacast 646N von Kager GmbH) eingegossen, um ihn gegenüber der Apparaturmasse zu isolieren. Die Probentemperatur wird mit einem Platin-100 Widerstandsthermometer möglichst nah an der Probenposition gemessen. Die Temperaturregelung übernimmt ein Eurotherm 6212 Proportional-Integral-Differential-(PID)-

Regler, der das Thermometer ausliest und bei Bedarf den Heizstrom einschaltet (ca. 12 V und max. 6 A).

In dieser Arbeit wurde der gezeigte Probenhalter entwickelt, um das zugängliche Messfenster zu erweitern und ein Rückseitenpotential anlegen zu können. Weitere Details finden sich daher in Kapitel 7. Die zum Betrieb nötigen Spannungs- und Stromquellen werden mit einem vom Autoren geschriebenen Labview-Messprogramm angesteuert.

6.1.3. Messmodi

Da das Alkaliion, mit welchem die Probe beschossen ist, nicht den Ionen entsprechen muss, welche in der Probe anfangs präsent sind, kann zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Bei einem sogenannten Nativionen-Bombardement entspricht das Bombarder-Ion dem (einzigen) Alkaliiontyp im Glas, während bei einem Fremdionen-Bombardement beispielsweise K^+ auf ein Calciumphosphatglas Ca30-Na geschossen wird, in welchem Na^+ als dominanter mobiler Ladungsträger vorliegt. Letzteres Experiment wird durch die Notation $K@Ca30-Na$ ausgedrückt. Desweiteren kann einem BIIT-Experiment unterschieden werden, welches Ziel erreicht werden soll: Eine Leitfähigkeitsbestimmung oder die Erzeugung eines Elektrodiffusionsprofils.

Bei einer Leitfähigkeitsmessung (Arrhenius-Messung) wird eine vorgegebene Temperatur eingestellt und dann eine Spannungsrampe gefahren. Diese besteht typischerweise aus zehn Repellerspannungen im Bereich von 5 V bis 100 V mit einer Schrittweite von 5 V oder 10 V. Nach Einstellen der Spannung wird gewartet, bis der Strom zeitlich konstant geworden ist (vgl. Abb. 6.6). Dieser Gleichgewichts-Rückseitenstrom $I_{back}(U_{rep})$ wird als Funktion der Repellerspannung aufgetragen, um die Leitfähigkeit σ zu erhalten. Anschließend wird die nächste Temperatur angesteuert und der Vorgang wiederholt, bis das ganze Temperaturprogramm durchgeführt wurde. Anschließend beginnt die Messreihe bei der ersten (niedrigsten) Temperatur von vorne. Es ist nach der Entwicklung eines Hochtemperaturprobenhalters durch den Autoren (siehe Kapitel 7) möglich, Temperaturen im Bereich 40 °C bis ca. 260 °C anzusteuern (typischerweise zehn Temperaturen mit 10 °C Abstand).

Die Konstanz des Rückseitenstroms wird wie folgt definiert: Bei der Strom-Messung werden pro Sekunde sieben mal 30 Messpunkte mit einer Sampling-Rate von 300 Hz aufgenommen. Jeweils 30 Messpunkte werden gemittelt (d.h. 100 ms), um den Einfluss von 50 Hz-Störsignalen zu reduzieren. Die so erhaltenen sieben Messpunkte pro Sekunde werden als Funktion der Zeit betrachtet. Für die jeweils letzten 300 Messpunkte (43 s) wird eine lineare Regression durchgeführt. Es wird geprüft, ob die erhaltene Steigung ausreichend niedrig ist: Entweder ist sie kleiner als 0.05 nA/h oder $5\% \cdot I_{back}/h$. Dieses

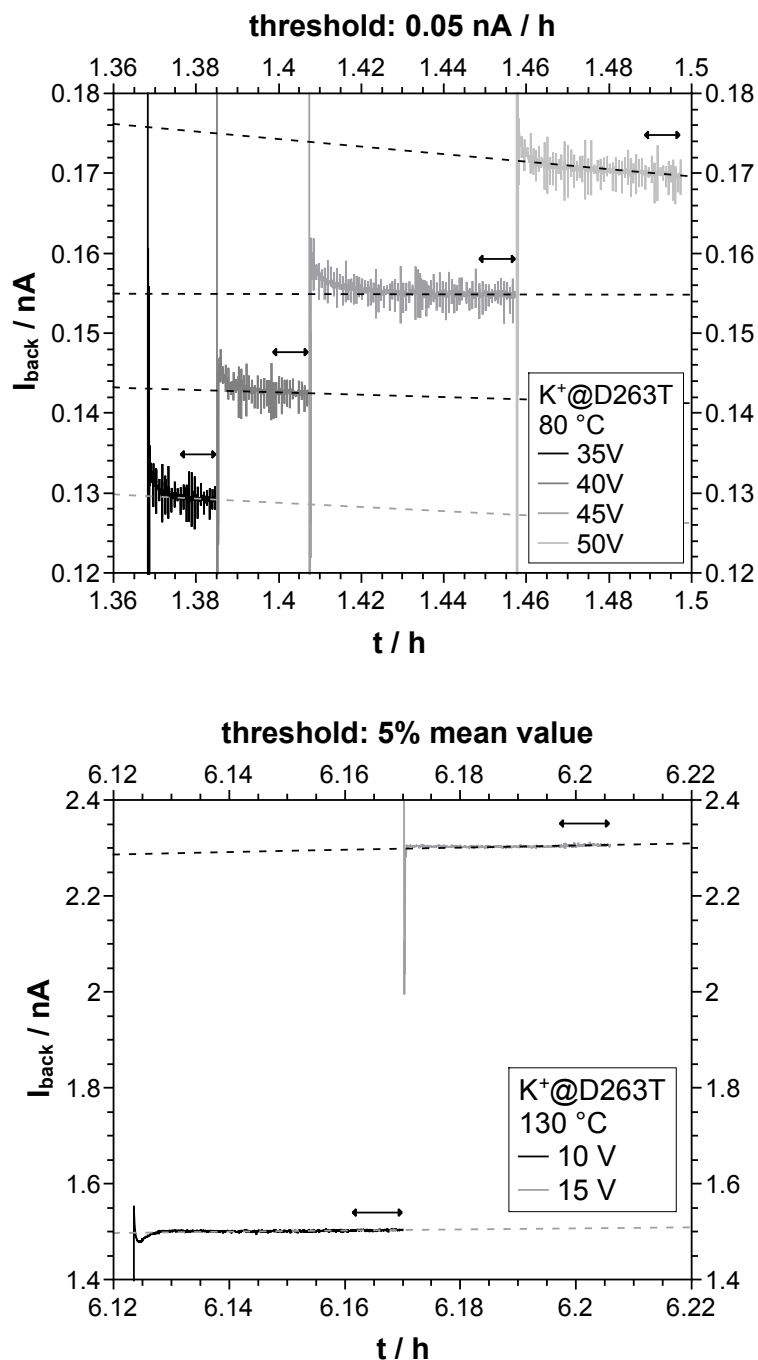


Abbildung 6.6.: Illustration der beiden Konstanz-Kriterien am Beispiel von Strom-Zeit-Kurven für K⁺@D263T-Glas. Die gestrichelten Linien sind die lineare Anpassung über die letzten 300 Messpunkte (jeweils gekennzeichnet durch Pfeile), deren Steigung unterhalb eines Grenzwerts sein muss. Oben erfolgt der Abbruch nach dem absoluten Kriterium 0.05 nA/h, unten über das relative 5% · $\langle I_{back} \rangle / \text{h}$.

geteilte Kriterium ist nötig, um sowohl niedrige Rückseitenströme ($< 0.1 \text{ nA}$) mit niedrigen absoluten Schwankungen abzudecken, als auch sehr hohe ($> 80 \text{ nA}$) mit niedrigen relativen, aber hohen absoluten Schwankungen (vgl. Abb. 6.6).

Zusätzlich wird eine Mindestmesszeit t_{min} pro Repellerspannung vorgegeben (z.B. 60 s) und geprüft, ob auch die Proben temperatur T wie oben konstant ist. Bei der Temperatur wird zusätzlich geprüft, ob der Mittelwert über die letzten 430 s (3000 Punkte) höchstens $\pm 0.1 \text{ K}$ vom eingestellten Sollwert entfernt ist. Sind alle drei Kriterien (I_{back} , T und t_{min}) erfüllt, wird der Mittelwert der letzten 300 Rückseitenstrom-Messpunkte als Gleichgewichts-Rückseitenstrom abgespeichert.

Die Leitfähigkeitsmessung kann als Fremd- oder Nativionen-Bombardement durchgeführt werden und liefert in beiden Fällen dieselbe Gleichstrom-Leitfähigkeit, sofern beim Fremdionen-Bombardement die eingetragene Ladungsmenge gering gehalten wird (vgl. auch Abschnitt 12.3).^[65,73] Das Nativionen-Bombardement hat jedoch den Vorteil, dass die Probenmodifikation minimiert wird (siehe unten) und daher die spezifische Leitfähigkeit der unbeschossenen Probe nicht verfälscht wird.

Bei der Erzeugung eines Elektrodifusionsprofils wird hingegen für eine bestimmte Zeit eine vorgegebene Repellerspannung und Proben temperatur eingestellt. Der Rückseitenstrom wird als Funktion der Zeit gemessen, typischerweise mit einem (gemittelten) Messpunkt alle 1 bis 10 Sekunden. Die Beschusszeit liegt im Bereich von fünf bis 21 Tagen, weswegen dieses Experiment auch als Langzeit-Bombardement bezeichnet wird. Das Experiment wird typischerweise nach einer vorgegebenen Zeit oder vorgegebenen detektierten Ladungsmenge gestoppt.

Zur Erzeugung eines Elektrodifusionsprofils wird für gewöhnlich ein Fremdionen-Bombardement durchgeführt, wodurch beispielsweise in den ersten 100 nm der Glasprobe das anfangs vorliegende Na^+ durch K^+ verdrängt wurde. Hierdurch steigt mitunter der Widerstand dieser vorderen Verdrängungszone, sodass der Gesamtwiderstand der Probe steigt und der Rückseitenstrom sinkt. Daher ist es wichtig, dass der emittierte Blindstrom zeitgleich aufgenommen wird, um einen probenseitigen Abfall des Stroms von einem Einbrechen der Emission unterscheiden zu können. Sollte die Emission im Laufe der Zeit zu stark eingebrochen sein, wird bei Bedarf der Heizstrom des Emitters erhöht, ohne einen anderen Langzeitbombardement-Parameter zu ändern.

Vor den obigen automatisierten Messungen muss durch den Experimentator von Hand bestimmt werden, welche Fokusspannungen U_{L2} und U_{L5} bei einer gegebenen Repellerspannung U_{rep} angelegt werden müssen, um im linearen Bereich der Strom-Spannungskennlinie zu sein (vgl. Abb. 6.2). Hierbei wird der Satz an Fokusspannungen gesucht, bei dem der gemessene Rückseitenstrom maximal wird. Dies ist dann der Fall, wenn al-

le beschossenen Punkte auf der Oberfläche maximal aufgeladen werden und somit eine möglichst homogene Bestrahlung der Probe vorliegt. Der Rückseitenstrom wird dann von der Leitfähigkeit der Probe definiert.

Da der Probenhalter höhenverstellbar ist und sich die Inhomogenität des Ionenstrahls im Laufe der Zeit ändern kann, wird diese Fokussierung jeweils zu Experimentbeginn durchgeführt. Sie wird bei einer hohen Probentemperatur (z.B. der siebten von zehn) durchgeführt und dann für alle Temperaturen übernommen. Wenn der Ionenstrahl bei dieser Temperatur (und hohen Leitfähigkeit) in der Lage war, die Probe homogen aufzuladen, sollte dies folglich auch bei niedrigeren Temperaturen der Fall sein, da dann der abfließende Rückseitenstrom niedriger ist als zuvor.

6.1.4. Glaspräparation

Die Synthese der Gläser, die in dieser Arbeit unter anderem untersucht worden sind, erfolgte durch J. Martin.^[54,59] Zum einen handelt es sich um Calciumphosphatgläser der Zusammensetzung $0.25 \text{ M}_2\text{O} \cdot 0.30 \text{ CaO} \cdot 0.45 \text{ P}_2\text{O}_5$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$, welche abgekürzt als Ca30-M bezeichnet werden. Zum anderen wurde ein Zylinder des Alkaliboratglases der Zusammensetzung $0.16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.04 \text{ Rb}_2\text{O} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3$ hergestellt, später als 16Na04Rb80B abgekürzt.

Die Gläser wurden über das Melt-Quench-Verfahren erzeugt. Hierzu wurden die (Erd)Alkalicarbonat für 12 h bei 120 °C getrocknet und ein stöchiometrisches Gemisch aus den gewünschte Alkalicarbonaten und B_2O_3 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ hergestellt.^[59] Anschließend wurde das Gemisch in einem offenen Platin/Ruthenium-Tiegel (Pt/10% Rh) auf 950 °C erhitzt, sodass durch das Entweichen von CO_2 die Alkalioxide entstehen. Das Gemisch für die Calciumphosphatgläser wurde unter Entweichen von NH_3 für 2 h bei 1200 °C aufgeschmolzen.^[59] Bei den Boratgläsern wurde das Gemisch für 1 h bei 1000 °C geschmolzen.^[36]

Die Glasschmelze wurde dann in eine zylindrische Edelstahlgussform gegossen, welche auf 50 °C unter der Glasktemperatur T_g des gewünschten Glases vorgeheizt war (Tab. 6.1). Die Calciumphosphatgläser wurden dann für 15 h bei $T_g - 30$ °C entspannt.^[59] Das

Tabelle 6.1.: Glasktemperaturen T_g der für diese Arbeit relevanten Gläser, gemessen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bei einer Heizrate von 10 K/min.

	Ca30-K ^[55]	Ca30-Rb ^[55]	16Na04Rb80B ^[37]
T_g / °C	401	418	456

Tabelle 6.2.: Edukte für die Glassynthese, oben für die Calciumphosphatgläser,^[55] unten für die Boratgläser. Substanzen bezogen von Roth (R), Sigma-Aldrich (S), Chempur (C), Grüssing (G) und Fluka (F).

CaCO ₃	K ₂ CO ₃	Rb ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄
99.0% p.a. (R)	99.0% (S)	99.0% (C)	99.0% (G)

Na ₂ CO ₃	Rb ₂ CO ₃	B ₂ O ₃
99.9999% (F)	99.9% (C)	99.999% (C)

Boratglas hingegen wurde analog zur Literatur für 2 h bei 441 °C getempert und anschließend mit 0.5 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.^[36] Der synthetisierte Glaszylinder wurde anschließend mit einer Trennmaschine in 1 mm dicke Scheiben zerschnitten (Struers Accutom-5 bzw. Presi Mecatome T180).

Die erhaltenen Glasscheiben wurden vom Autoren auf die gewünschte Dicke planparallel geschliffen und poliert (Struers LaboPol-5 mit System Abele). Hierzu wurde die Glasscheibe mittels Kolophonium auf einen Objektträger geklebt und mit einer Diamantschleifplatte mit 15 µm Korngröße planparallel zur Objektträgeroberfläche geschliffen. Die geschliffene Oberfläche wurde in fünf Stufen mit feiner werdenden Diamantpasten poliert (Korngrößen von 6 µm bis 1/10 µm: Kemet 6-KD-C3, 3-KD-C3, 1-KD-C3, 1/4-KD-C2, 1/10-KD-C2). Die Länge des 6 µm Polierschrittes wurde so angepasst, dass mögliche Kratzer vom Schleifen weitestgehend eliminiert werden konnten. Alle darauffolgenden Polierschritte erfolgten typischerweise für 20 min mit 300 U/min.

Nachdem die erste Glasoberfläche poliert war, wurde der Objektträger auf einem Heizrührer erhitzt und das Glas durch Schmelzen des Kolophoniums ($T \approx 120$ °C) abgelöst. Die Überreste des Klebers wurden durch Ethanol (99.8% p.a., Roth) entfernt. Die polierte Oberfläche wurde aufgeklebt und die zweite Oberfläche wie oben beschrieben planparallel zur ersten poliert. Das Ergebnis ist eine polierte, transparente Glasscheibe mit einer Dicke, die auf ca. 20 µm genau einstellbar ist. Die genaue Dicke der Scheibe wurde am Ende mit einer digitalen Mikrometerschraube (Mitutoyo IP65) bestimmt, wobei die Dickenmessung in der Mitte und den Rändern der Scheibe erfolgte.

Die kommerziell erhältlichen D263-T Dünngläser der Schott AG ($d = (400 \pm 1)$ µm) sind bereits poliert und konnten nach einer Reinigung direkt verwendet werden.

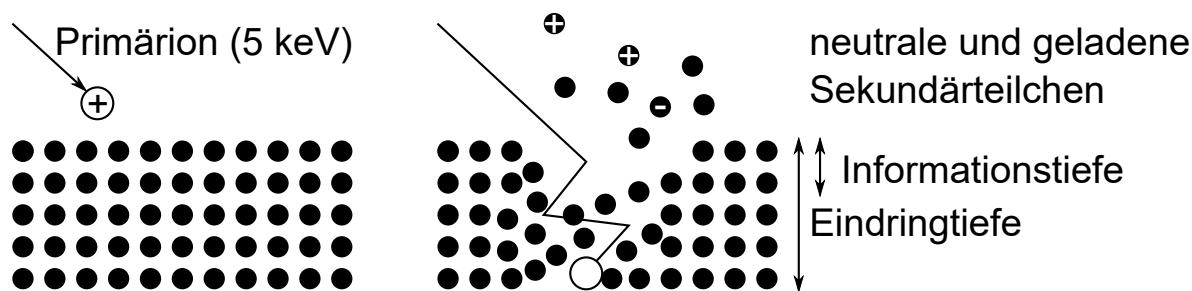


Abbildung 6.7.: Schematische Darstellung des SIMS-Prinzips und der Kollisionskaskade. Abb. in Anlehnung an S. 234 in ^[62].

6.2. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

6.2.1. Messprinzip

Zum Messen der mittels BIIT erzeugten Konzentrationsprofile wird die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) genutzt. Hierbei wird die Probenoberfläche mit hochenergetischen Primärionen beschossen ($E_{kin} \approx 25 \text{ keV}$), die ihre kinetische Energie in die Probe abgeben.^[19] Das Primärion wird dabei tief in die Oberfläche implantiert und verschiebt dabei die Oberflächenatome, die wiederum untereinander stoßen. Es kommt zu einer sogenannten Kollisionskaskade, in Folge derer einige Teilchen ihre Bindungsenergie überwinden und von der Oberfläche abgetragen werden (Abb. 6.7). Die meisten Teilchen werden neutral emittiert, während ein geringer Teil geladen ist: die sogenannten Sekundärionen. Obwohl das Primärion tief eindringt, können nur Sekundärionen aus den ersten zwei bis drei Monolagen die Oberfläche verlassen, wodurch die Methode ihre Oberflächensensitivität gewinnt.^[19]

Die entstandenen Sekundärionen werden anschließend durch Anlegen einer Extraktionspannung in ein netzfreies Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer überführt. Dort kommt es zu einer Auftrennung der simultan entstandenen Sekundärionen nach ihrer Flugzeit t und damit nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z .^[19] Der Primärionenstrahl wird über die Oberfläche gerastert, sodass ortsabhängige Massenspektren der Oberfläche erhalten werden. Dies kann genutzt werden, um die laterale Elementverteilung auf der Oberfläche abzubilden, indem die Intensität bestimmter Massensignale als Funktion des Orts dargestellt werden.

Nachdem die Oberfläche gemessen wurde, wird diese mit Hilfe einer zweiten, stärkeren Ionenkanone abgetragen (engl. *sputtern*). Die neu freigelegte Oberfläche wird anschließend wie zuvor analysiert, sodass eine dreidimensionale Elementverteilung erhalten wird, welche aufsummiert auch als zweidimensionales Tiefenprofil dargestellt werden

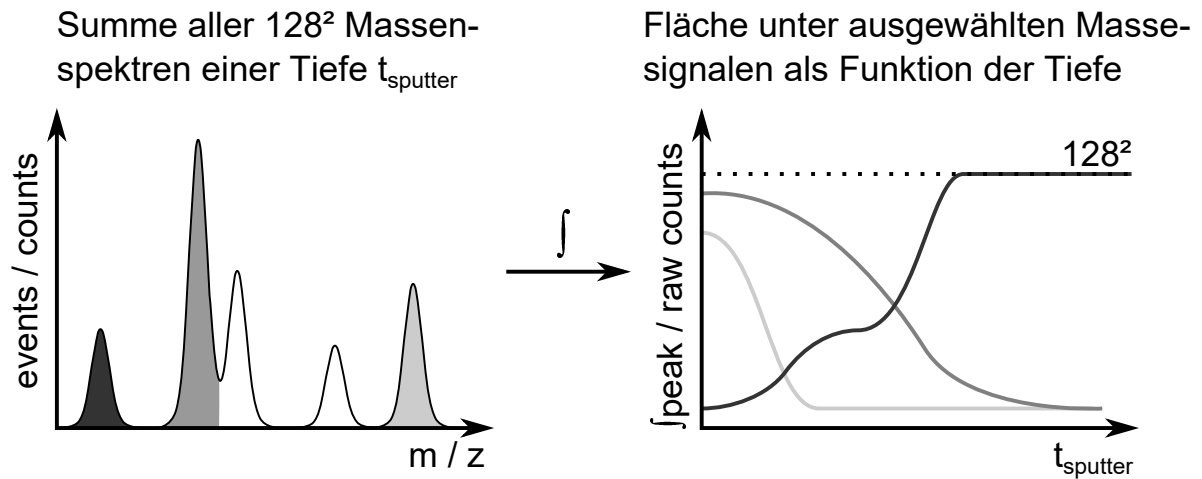


Abbildung 6.8.: Schematische Darstellung der SIMS Massenspektren (links) und des resultierenden Tiefenprofils (rechts), inklusive Integralgrenzen und Detektorsättigung. Die Massenspektren, die die IONTOF-Software typischerweise darstellt, sind anders als hier dargestellt die Summe aller gemessenen Spektren (d.h. aller Tiefen).

kann (Abb. 6.8). Typischerweise wird eine Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ mit $128^2 = 16384$ Punkten innerhalb eines Sputterkraters mit $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ analysiert.

Die Ortsauflösung beträgt vertikal unterhalb von 1 nm und lateral im Bereich einiger 100 nm.^[19] Die erreichbare Massenauflösung $m/\Delta m$ beträgt bis zu 18000 und der zugängliche Massebereich ist prinzipiell unbegrenzt.^[107] Die Nachweisgrenze liegt im Bereich von ppm bis ppb einer Monolage.^[19]

6.2.2. Aufbau

Der Aufbau eines ToF-SIMS im Ultrahochvakuum ist in Abb. 6.9 skizziert. Im Konkreten wird auf das verwendete TOF SIMS IV / V (IONTOF GmbH, Münster) eingegangen. Im 45° Winkel oberhalb der Oberfläche befinden sich zwei Ionenquellen und eine Elektronenquelle. Unterschieden wird zwischen der Flüssigmetall-Ionenkanone (engl. *Liquid Metal Ion Gun*, LMIG) zur Analyse und der Zwei-Quellen-Sputterkanone (engl. *dual source column*, DSC).^[59]

Die LMIG erzeugt einen Primärionenstrahl aus Bi_n^{z+} -Ionen bzw. Clustern ($n = 1..3$) mit etwa 0.2 pA bis 10 pA Stärke und einer kinetischen Energie von typischerweise 25 keV.^[59] Hierzu wird eine spitze Nadel ($r_{\text{Spitze}} \approx 1..5 \mu\text{m}$) mit flüssigem Bismut benetzt und eine sehr hohe Spannung angelegt.^[89] Die entstehende hohe Zahl an Ladungsträgern an der Oberfläche des flüssigen Metalls wirkt destabilisierend und verursacht entgegen der Oberflächenspannung eine Vergrößerung der Oberfläche. Es entsteht der

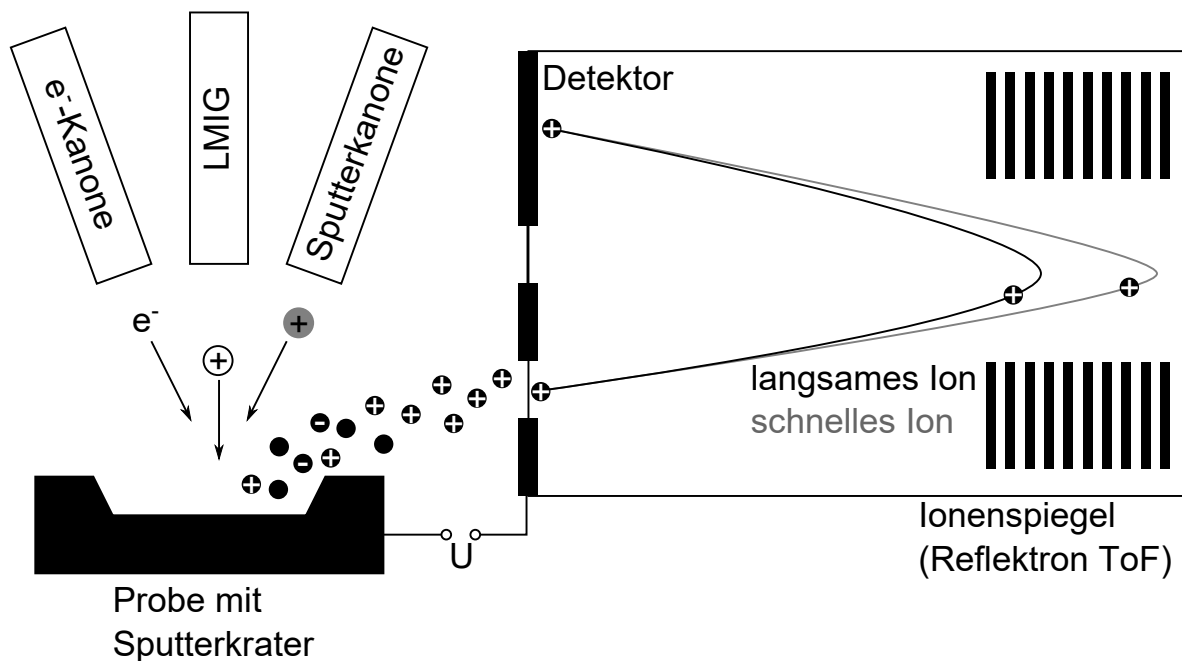


Abbildung 6.9.: Schematischer Messaufbau eines ToF-SIMS. Abb. in Anlehnung an ^[59] und ^[62] S. 234.

sogenannte Taylor-Kegel mit einem Spitzenradius unter 50 nm. Bei einer gegebenen Ladung erhöht sich nach dem Gaußschen Gesetz die elektrische Feldstärke an der Oberfläche quadratisch mit sinkendem Krümmungsradius. Ab einer lokalen Feldstärke von $2 \cdot 10^4$ kV/mm kommt es zur Feldverdampfung und -ionisation des Metalls.

Die hierzu nötige Austrittsarbeit des Ions wird dem Feld zwischen Emitter und Extraktorlinse entzogen. ^[89] Durch einen Chopper wird der entstehende Primärionenstrahl gepulst (Breite ca. 7-9 ns), damit ein klarer Startpunkt für das Flugzeitmassenspektrum gegeben ist.

Zum Abtragen der Oberfläche werden thermionisch erzeugte Cs^+ -Ionen (30 nA) oder durch Elektronenstoßionisation erzeugte O_2^+ -Ionen (240 nA) verwendet. Diese im Vergleich zum Analysestrahl sehr intensiven Ionenstrahlen werden mit 1 keV bis 3 keV auf die Probe geschossen. ^[59]

Wenn die Probe ein Isolator ist, kann sie sich durch den Beschuss der Primärionenkanonen positiv aufladen. Anders als bei BIIT ist dies hier allerdings unerwünscht, da die Oberflächenaufladung die Primärionen bremst oder ablenkt und die zu analysierenden Sekundärionen zusätzlich beschleunigt. Daher werden regelmäßig niederenergetische Elektronen ($E_{kin} \approx 20$ eV) auf die Probe geschossen, um die Oberfläche wieder zu entladen. ^[19]

Die Kanonen werden zeitlich nicht-überlappend betrieben (engl. *non-interlaced mode*): Zunächst werden mit der LMIG 128x128 Punkte auf der Oberfläche abgetastet, d.h. 16384 Massenspektren aufgenommen (typischerweise 100x100 µm). Zur Messung jedes Massenspektrums wird nach dem Analysepuls 100 µs gewartet, um die simultan entstehenden Sekundärionen nach ihrer Flugzeit bzw. ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z trennen (bis ca. $m/z \approx 800$). Die Oberflächenabtastung nimmt somit 1.64 s in Anspruch. Anschließend wird die Extraktionsspannung des Reflektron-ToF ausgeschaltet und die Oberfläche durch 1 s Beschuss mit der Sputterkanone abgetragen. Die Sputterrate beträgt ungefähr 1 nm/s. Es wird vor der nächsten Analyse 0.5 s gewartet, sodass sich eine Gesamtmesszeit von etwa 3.2 s pro Tiefenschritt ergibt.

Die Massenanalyse der Sekundärionen erfolgt mit einem Reflektron-ToF-MS. Dieses besteht aus einer feldfreien Drift-Region, an deren Ende sich ein (netzfrier) Ionenspiegel aus elektrostatischen Linsen befindet. Die Flugzeit t des Ions in einer feldfreien, linearen Driftstrecke L hängt von dessen kinetischer Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = eU$ ab. Es ergibt sich für die Flugzeit, wenn das Ion eine Masse m besitzt und durch die Spannung U beschleunigt wurde (d.h. z.B. das Flugrohr auf dieser Spannung liegt):¹

$$t = L/v = L\sqrt{m/(2eU)} \quad (6.7)$$

Nach der Beschleunigung haben die Ionen nominell dieselbe kinetische Energie. Dadurch haben leichte Ionen eine viel höhere Geschwindigkeit als schwerere Ionen und es kommt zu einer räumlichen Auftrennung der Sekundärionenwolke. Diese Auftrennung gelingt besser, je größer das Verhältnis zweier betrachteten Massen ist. Durch diese räumliche Trennung wäre es idealerweise möglich, sequenziell alle Ionen, die in das Flugrohr eintreten, zu detektieren, was die hohe Empfindlichkeit von ToF-MS bewirkt.¹

Zwei Ionen unterschiedlicher Masse m können voneinander unterschieden werden, wenn sich ihre Massen um Δm bzw. ihre Flugzeiten um Δt unterscheiden. Dies wird als Massenauflösung bezeichnet

$$m/\Delta m = t/(2\Delta t) \quad (6.8)$$

Hierbei entspricht Δm dem Abstand zweier überlappender Signalmaxima gleicher Höhe, sodass das Tal zwischen ihnen 10% des Maximalwerts beträgt. Dies entspricht in

¹J. C. Vickerman, *ToF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry*, S. 76-83. [93]

etwa dem Auflösungswert, der erhalten wird, wenn stattdessen für Δm die Breite eines einzelnen Signalpeaks an 5% seiner Höhe verwendet wird.²

Die niedrigste zeitliche Breite eines Massesignals ergibt sich aus der Länge des Primärionenpulses. Idealerweise würde sich die Auflösung mit der Flugzeit t und somit der Driftstreckenlänge L vergrößern.¹ In der Praxis ist jedoch limitierend, dass die Sekundärionen selber Masse mit einer leicht unterschiedlichen kinetischen Energie entstehen. Dementsprechend unterscheiden sich deren Geschwindigkeiten und Flugzeiten. Je länger die Driftstrecke L ist, desto breiter wird die Wolke von Ionen selber Masse, bevor sie auf den Detektor auftreffen. Statt zu einem bestimmten Zeitpunkt trifft die Wolke über ein mit L steigenden Zeitintervall auf. Das hat zur Folge, dass eine reine Flugrohrverlängerung keine Verbesserung der Auflösung nach sich zieht.¹

Durch das Verwenden eines Ionenspiegels kann dieser Effekt jedoch verringert werden: Ionen hoher kinetischer Energie dringen tiefer in das bremsende Feld des Ionenspiegels ein als langsame Ionen (Abb. 6.9). Dadurch müssen die schnellen Ionen eine längere Strecke zurücklegen, was wiederum ihre höhere Geschwindigkeit ausgleicht. Durch diese Energiekompensation lässt sich die Massenauflösung $m/\Delta m$ auf über 10000 erhöhen.¹ Somit ließe sich beispielweise $^{16}\text{O}^1\text{H}$ (17.0027 u) vom stabilen Isotop ^{17}O (16.9991 u) unterscheiden ($m/\Delta m \approx 4700$).^[19]

Auf Basis von Gl. (6.7) wird eine Kalibration des gemessenen Massenspektrums durchgeführt werden: Die Flugzeit t_i von Ionen bekannter Masse m_i (z.B. H^+ , $^{10}\text{B}^+$ oder der Alkaliionen) wird hierzu analysiert, um die Anpassungsparameter der Gleichung

$$t_i = A\sqrt{m_i} + B \quad (6.9)$$

zu bestimmen. Der Parameter B spiegelt hierbei unter anderem die Verzögerung zwischen dem Startsignal des Analysepulses und dem Erreichen der Primärionen an der Oberfläche wider.

Die Detektion der Sekundärionen erfolgt durch eine Mikrokanalplatte (engl. *micro-channel plate*, MCP) mit dahinterschaltetem 2048(11bit)-stop Time-to-Digital-Converter (TDC). Bei einem MCP handelt es um eine Art von Sekundärelektronenvervielfacher.³ Er besteht aus einer siebartigen Anordnung von Glaskapillaren, die im Inneren mit einer halbleitenden Schicht hohen Widerstands beschichtet sind. Zwischen Vorder- und Rückseite der Platte liegt eine Spannung an, sodass in jedem Kanal ein Spannungsgefälle vorliegt.

²IUPAC Gold Book, 24.02.2014: <https://doi.org/10.1351/goldbook.R05318>

³J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus (fourth edition)*, S. 556.^[68]

Trifft nun ein Ion mit hoher Geschwindigkeit auf die Kanalwand, so erzeugt es Sekundärelektronen. Diese werden aufgrund des Spannungsgefälles durch den Kanal beschleunigt und treffen ihrerseits die Wand. Es entsteht so aus einem einzelnen Ion eine verstärkte, als Spannungspuls messbare Elektronenlawine. Die Kapillaren sind gegenüber der Vorderseite der Platte verkippt, um sicherzustellen, dass das eintretende Ion die Kapillarwand trifft.

Der TDC misst ausgehend vom Puls der Analysekanone, zu welchem Zeitpunkt der MCP ein Spannungssignal liefert und speichert die ersten 2048 Events mit einer Zeitauflösung von mindestens 50 ps ab. Nach der Detektion hat die Kombination von MCP und TDC eine Totzeit von 66 ns, in welcher kein weiteres Ion detektiert werden kann. Dementsprechend wird pro Massenspektrum maximal ein einziges $^{23}\text{Na}^+$ detektiert werden und pro Tiefe somit maximal $128^2 = 16384$ Ionen, selbst wenn bei dem Analyse-Ionenpuls mehrere $^{23}\text{Na}^+$ Ionen entstanden sind.

6.2.3. Poisson-Korrektur

Wenn nun allerdings nur ein $^{23}\text{Na}^+$ Ion pro Massenspektrum detektiert werden kann, so wird die erhaltene Signalintensität nur dann proportional zur Konzentration an der Probenoberfläche sein, wenn es sehr unwahrscheinlich ist, dass bei dem Ionenpuls mehrere gleiche Ionen entstehen. Hierzu muss der Analysenstrahl eine ausreichend niedrige Intensität I_p besitzen. Ein schwacher Primärionenstrahl hat allerdings zur Folge, dass sämtliche Signalintensitäten sinken und damit bei einer gegebenen Zahl an Massenspektren das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter wird. Da sich die Nachweiswahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Spezies allerdings um eine Größenordnung (^{23}Na vs. ^{11}B) oder mehrere (Alkalimetalle vs. beispielsweise Pt) unterscheiden, stellt dies eine Herausforderung dar:^[19] Während sich der Detektor für die Alkalimetalle in der Sättigung befindet, reicht im selben Tiefenprofil die Signalintensität bei der anderen Spezies kaum für den verlässlichen Nachweis aus.

In gewissen Grenzen kann die Totzeit des Detektionssystems durch Anwenden der Poisson-Statistik ausgeglichen werden.^[47] Als Zusammenhang zwischen der beobachteten Ionenmenge I_M und tatsächlich vorliegenden Ionenmenge I_P gilt für eine einzelne^[18] Signalspitze aus N Massenspektren

$$I_P/N = -\ln(1 - I_M/N) \quad (6.10)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 6.10 illustriert: Selbst wenn im Mittel nur 0.18 Sekundärionen pro Puls erzeugt werden (3000 poisson-korrigierte counts bei $N = 128^2$),

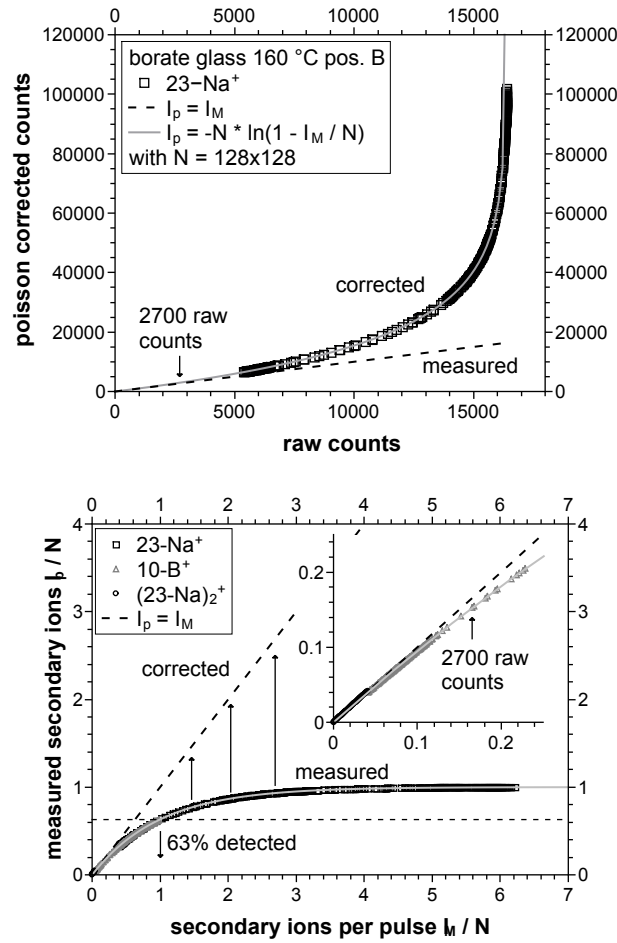


Abbildung 6.10.: Illustration der Poisson-Korrektur: Von 3000 erzeugten Sekundärionen ($I_M/N = 0.165$) werden aufgrund der Totzeit des Detektors 90% (2700) detektiert und von 16384 ($I_M/N = 1$) nur 63%. Die Poisson-Korrektur gleicht diesen Mangel aus. Abb. rechts in Anlehnung an^[47].

so werden nur 90% davon nachgewiesen (d.h. 2700 roh-counts). Für 1 Sekundäriion pro Puls (16384 p.c. counts) verschlechtert sich die Quote auf 63% (10320 roh-counts). Durch die Poisson-Korrektur kann das lineare Messfenster des Detektionssystems um ungefähr einen Faktor 40 nach oben vergrößert werden.

Die Verlässlichkeit und die Grenzen der Korrektur können experimentell geprüft werden, indem das Signalverhältnis zweier möglichst unterschiedlich häufigen Elementisotope bestimmt wird, z.B. ^{12}C und ^{13}C ^[47] (98.9% zu 1.1%) oder ^{39}K und ^{41}K (93.26% zu 6.73%): Es wird ein konstanter Wert erwartet, der nahe dem natürlichen Isotopenverhältnis ist. Sobald das Verhältnis nicht mehr konstant ist, ist das häufigere der beiden Ionen in der Sättigung und dessen Signal sind nichtmehr zuverlässig auswertbar. Auf

Basis solch einer Prüfung für 85-Rb und 87-Rb (72.2% zu 27.8%) wurde willkürlich festgelegt, dass poisson-korrigierte Signalintensitäten oberhalb von 75000 p.c. counts (4.6 Ionen pro Puls bei $N = 128^2$) zu vermeiden sind, damit die Messwerte noch verlässlich in eine Konzentration umgerechnet werden können. Die Sättigung des Detektors äußert sich bei $N = 128^2$ in einer Poisson-korrigierten Intensität von ungefähr 10^5 counts.

Idealerweise wird bei der Messung die LMIG-Intensität so niedrig gewählt, dass die Signale des Glasbildners z.B. B^+ im Bereich von 100-500 p.c.-counts liegen und die der relevanten Alkaliionen im Bereich von maximal 10000 p.c.-counts. Damit hält sich der Einfluss der Poisson-korrektur in Grenzen. Um die aufsummierte Signalintensität wieder zu erhöhen, könnten mehr Massenspektren aufgenommen werden, was allerdings die Messzeit und damit auch die Kosten erhöht (mind. 10 Eur pro 1 h LMIG Laufzeit).

6.2.4. Quantifizierung der Signalintensität

Die Fläche unter einem Massesignal (Abb. 6.8) soll nun in ein Konzentrations-Tiefen-Diagramm umgerechnet werden. Dies erfordert die Umrechnung der Intensität in eine Konzentration und der Sputterzeit in eine Tiefe.

Zum Umrechnen der Sputterzeit $t_{sputter}$ in die Tiefe z wird angenommen, dass sich die Sputterrate (nm/s) während der Messung nicht ändert. Das setzt voraus, dass die Intensität der Sputterkanone nur vernachlässigbar fluktuieren darf und die Änderung der Zusammensetzung im beschossenen Glas keinen Einfluss auf die Sputterrate hat. Wenn dem so ist, dann kann die Tiefe z_{crater} des Sputterkraters im Anschluss an die SIMS-Messung mittels Dektak-Profilometer^[59] gemessen werden und die Zeitachse linear in eine Ortsachse umgerechnet werden:

$$z = \frac{z_{crater}}{t_{sputter,max}} t_{Sputter} \quad (6.11)$$

Die Gültigkeit dieser Annahme wird in Abschnitt 12.5 diskutiert.

Für das Umrechnen der tiefenabhängigen Sekundärionen-Signalintensität in eine Konzentration findet sich in der Literatur folgender Zusammenhang:^{4[19]}

$$I(z, c) = I_p(z) c(z) \alpha(c) Y(c) \tau \quad (6.12)$$

Die bei ToF-SIMS gemessene Signalintensität $I(z, c)$ ist proportional zur Konzentration c des Ions, seiner Ionisations- und Sputterwahrscheinlichkeit α bzw. Y und der Stärke des Primärionenstrahls I_p . τ ist eine Gerätekonstante, die die Transmission der

⁴J. C. Vickerman, *ToF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry*, S. 544f.^[93]

Sekundärionen durch die Ionenoptik beschreibt. Wird angenommen, dass alle Faktoren außer der Konzentration konstant und unabhängig von der Tiefe z sind, so entspricht das Verhältnis aus Signalintensität $I(z)$ am Ort z und der Signalintensität im Volumen $I(bulk)$ dem Verhältnis aus der Konzentration $c(z)$ und der bekannten Konzentration im Glasvolumen c_{bulk} :

$$\frac{I(z)}{I(bulk)} = \frac{c(z)}{c_{bulk}} \cdot \frac{I_p(z)\alpha(c)Y(c)\tau}{I_p(z)\alpha(c_{bulk})Y(c_{bulk})\tau} \approx \frac{c(z)}{c_{bulk}} \cdot K \quad (6.13)$$

Der Faktor K kann somit aus der Volumensintensität und der Volumenskonzentration berechnet werden. Die Volumenskonzentration ergibt sich aus der Stöchiometrie des Glases. Auf weitere Normierungsschritte von Tiefenprofilen wird später im Detail eingegangen, da es hierzu unterschiedliche Ansätze gibt (Abschnitt 11.4 und 12.5).

Generell lassen sich Atome, die bevorzugt Kationen bilden (z.B. Alkalimetalle), auch um Größenordnungen leichter als Kation nachweisen als als Anion ($\alpha^+ > \alpha^-$).^[19] Da bei einer SIMS-Messung entweder Kationen oder Anionen gemessen werden, erklärt dies, warum eine parallele Messung von Alkalimetallen (M^+) und dem Glasmatrixbauteil Sauerstoff (O^{n-}) schwierig ist. Durch die Implantation des Analyse- und Sputterions und die Kollisionskaskade wird die analysierte Oberfläche modifiziert und durchmischt, wodurch in der Praxis die Tiefenauflösung von der Primärionenenergie abhängt und schlechter als einige Monolagen wird.^[19] Weiterhin hängt die Nachweiswahrscheinlichkeit somit auch davon ab, welche Primärionen verwendet werden: So fördert O^{2+} die Bildung von Kationen und Cs^+ die Bildung von Anionen (z.B. H^- sowie Au^- als aufgedampftes Elektrodenmaterial).^[19]

Aus dem Verhältnis zweier Isotope (z.B. 85-Rb und 87-Rb) lässt sich schließen, ob die Nachweiswahrscheinlichkeit vom Isotop abhängig ist: Wird ein Wert ungleich dem natürlichen Isotopenverhältnis erhalten, stellt die Abweichung eine veränderte Nachweiswahrscheinlichkeit dar. Im Falle des genannten Paares ist für gewöhnlich keine signifikante Abweichung zu beobachten, d.h. $\alpha Y \tau$ ist identisch (vgl. Abb. A.20 im Anhang, Seite 368). Dies erlaubt es, mit dem Problem der Detektorsättigung und möglichem Misstrauen in die Poisson-Korrektur umzugehen: Für alle Alkalimetalle außer Na und Cs kann das seltenere der beiden stabilen Isotope ausgewertet werden (7.4% 6-Li, 6.7% 41-K, 28% 87-Rb). Wie in Abb. 6.10 gezeigt, sind im Massenspektrum mitunter auch Addukte wie Na_2^+ nachweisbar, die deutlich niedrigere Intensitäten besitzen und damit nicht in der Sättigung sind. Hierbei ist jedoch stets sorgfältig zu prüfen, ob das Signalverhältnis von Na^+ zu Na_2^+ zuverlässig konstant ist. Im Rahmen dieser Arbeit

wurde mehrfach beobachtet, dass dies nicht grundsätzlich der Fall ist, weswegen auf die Verwendung von Na_2^+ als Vertreter für Natrium verzichtet wird.

Für die Gültigkeit von Gl. 6.13 wurden einige Annahmen gemacht. Zum einen muss die Primärionenintensität I_p über die gesamte Tiefe des Profils konstant bleiben. Es kommt jedoch häufig vor, dass diese schwankt oder im schlimmsten Fall die Intensität kurzfristig einbricht (sogenannter *LMIG dropout*). Da sich bei einer Änderung von I_p jedoch alle Ionensignale ändern, können diese Schwankungen herausgerechnet werden, indem durch die Summe mehrerer Ionensignale geteilt wird, für welche jeweils erwartet wird, dass deren Konzentrationen konstant ist. Hierzu eignen sich Bestandteile des Glasnetzwerks, jedoch naherliegenderweise nicht die mobilen Alkaliionen, welche verdrängt bzw. eingebracht wurden. Letztere dominieren durch ihre sehr hohe Nachweiswahrscheinlichkeit die Gesamtfläche unter dem Massenspektrum (sogenannter *total ion count*), sodass diese vergleichsweise einfach zugängliche Messgröße nicht die beste Wahl zum Ausgleichen von I_p -Schwankungen darstellt.

Weiterhin wird angenommen, dass $\alpha Y = \text{const}$ ist, d.h. dass trotz Änderung der Glaszusammensetzung die Nachweiswahrscheinlichkeit der Alkaliionen unverändert bleibt. Dies wäre beispielsweise dann zu erwarten, wenn sich die Zusammensetzung nur minimal ändert. Im hier vorliegenden Fall jedoch ändert sich bei den untersuchten Boratgläser die Anfangszusammensetzung von 16% Na_2O + 4% Rb_2O zu 2% Na_2O + 18% Rb_2O in der oberflächennahen Schicht. Es ist somit zu prüfen, ob die Nachweiswahrscheinlichkeit des Alkaliions von dieser Veränderung der Matrix abhängt. Die Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit wird, ähnlich der anfänglich noch nicht konstanten Vermischung mit den Primärionen, als „Matrix-Effekt“ bezeichnet.^[69] Er hängt unter anderem mit der elektronischen Struktur des Materials zusammen, da hierdurch bestimmt wird, ob ein Atom sein Elektron zurücklassen und als Ion austreten kann oder nicht.⁵

6.3. Nernst-Planck-Poisson-Modell (NPP)

6.3.1. Grundlage

Die durch BIIT erzeugten und mittels ToF-SIMS gemessenen Elektrodifusionsprofile werden im Rahmen dieser Arbeit theoretisch modelliert. An dieser Stelle soll kurz auf einige wesentliche Aspekte des Modells eingegangen werden, während für Details auf Publikationen der Arbeitsgruppe verwiesen sei.^[75]

⁵J. C. Vickerman, *ToF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry*, S. 17f.^[93]

Zur Modellierung wird die betrachtete Probe in scheibenförmige Volumina zerlegt und dann der Ionenfluss J_ν zwischen diesen Scheiben mit Hilfe der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben (vgl. Gl. (2.25) auf der Seite 17):

$$J_\nu(z) = -D_\nu \left(\frac{dn_\nu(z)}{dz} + n_\nu(z) \frac{q}{k_B T} \frac{d\varphi(z)}{dz} \right) \quad (6.14)$$

Hierbei ist $n_\nu(z) = N(z)/V$ die ortsabhängige Teilchenzahldichte des betrachteten Alkaliions ν und proportional zur Konzentration c_i . Der Teilchenfluss J_i (Ionen pro Zeit und Fläche) bewirkt, dass sich die Teilchendichte in dem betrachteten Volumen zeitlich ändert (vgl. Gl. (2.2) auf der Seite 8):

$$dn_\nu/dt = -dJ_\nu/dz \quad (6.15)$$

Das in der Probe vorliegende ortsabhängige elektrostatische Potential $\varphi(x)$ hängt von dem vorliegenden Ladungsträgerüberschuss ab. Es wird mithilfe der Poisson-Gleichung berechnet (vgl. Gl. (3.32) auf der Seite 36):

$$d(d\varphi/dz)/dz = -\rho(z)/\epsilon_0\epsilon_r \quad (3.32)$$

Die Ladungsträger(überschuss)dichte ρ berechnet sich hierbei aus der Differenz der aktuell vorliegenden Teilchenzahldichte n_ν und der Teilchenzahldichte $n_{\nu,0}$ zu Beginn der Simulation:

$$\rho(z) = \sum q_\nu (n_\nu(z) - n_{\nu,0}(z)) \quad (6.16)$$

Es wird angenommen, dass das Glas zu Beginn des Experiments elektroneutral ist und daher zu diesem Zeitpunkt alle Alkaliionen der Spezies ν durch eine negative Ladungsdichte $-q_\nu n_{\nu,0}$ neutralisiert werden (d.h. $\rho = 0$).

Insgesamt handelt es sich um ein gekoppeltes Gleichungssystem, da der Teilchenfluss J_ν vom Potential φ abhängt und dieses von der Teilchendichte n_ν , deren Änderung sich wiederum über den Fluss J_ν ergibt. Bei der numerischen Lösung muss daher auf die Selbstkonsistenz dieser Größen geachtet werden.

Aus diesem Grund wird für eine gegebene Ladungsträgerverteilung zunächst iterativ das Potential berechnet, dann die Flüsse bestimmt und anschließend Gl. (6.15) mittels Runge-Kutta-Verfahren numerisch integriert. Die iterative Berechnung des Potentials ist hierbei Rechenzeit-effizienter als zweifaches numerisches Integrieren und führt für hinreichend kleine, zeitliche Änderungen in n_ν und φ zu einer konvergenten Lösung.

In diesem Modell sind die einzigen freien Parameter die Diffusionskoeffizienten D_ν der mobilen Ionenspezies i (Bombarder-Ion und natives Ion), welche wie sich zeigt

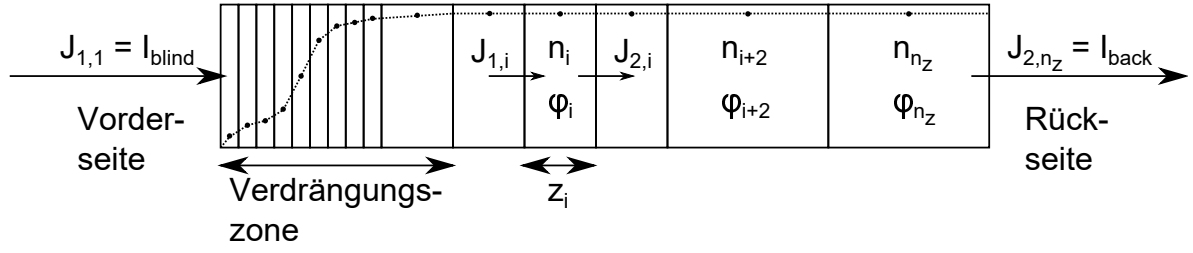


Abbildung 6.11.: Unterteilung der beschossenen Probe in n_z diskrete Zylinderscheiben der Dicke z_i . Am Mittelpunkt der Scheibe herrscht eine Teilchendichte n_i und ein Potential φ_i . Diese Punkte fungieren als Stützpunkte zur Modellierung des eigentlich kontinuierlichen Elektrodiffusionsprofils $n_\nu(z)$ (gestrichelt) bzw. der Potentialkurve $\varphi(z)$.

konzentrationsabhängig angenommen werden müssen.^[10,74] Alle anderen Größen werden durch die Parameter des Experiments vorgegeben (z.B. Repellerspannung, Beschusszeit, Glasdicke etc).

6.3.2. Diskretisierung des mathematischen Problems

Die im BIIT-Experiment beschossene Fläche ist näherungsweise kreisförmig, sodass die Bewegung aller mobilen Ionen in einem Zylindervolumen betrachtet werden muss. Diese kann nicht nur in Richtung der Rückseitenelektrode erfolgen (z-Richtung), sondern prinzipiell auch lateral (x/y-Richtung). Wenn angenommen wird, dass die Probe homogen ist und deren Oberfläche überall gleich stark aufgeladen ist, so ist dieser laterale Transport vernachlässigbar und das Problem vereinfacht sich zu einem eindimensionalen. Auch ist die dielektrische Funktion $\epsilon_r(x)$ in Gl. (3.32) wird durch die Homogenität der Probe eine Konstante.

Die Probe wird für die Simulation in scheibenförmige Volumina unterteilt (siehe Abb. 6.11).^[75] Diese sind in der Nähe der modifizierten Oberfläche dünn und tief im Volumen des Glases breit, um den Rechenaufwand auf den interessanten Teil des Profils - der Verdrängungszone - zu konzentrieren. Ein Volumenelement i ist gekennzeichnet durch seine Breite z_i , die Position seines Mittelpunkts und der dort liegenden Teilchendichte $n_{\nu,i}$ und dem dortigen Potential φ_i .

Es liegt somit ein diskretes Gitter aus n_z Inkrementen vor. Dies kann auch so verstanden werden, dass die kontinuierliche Funktion der Teilchendichte $n_{\nu,i}$ mit diesem Ortsgitter abgetastet wird (mathematisch: Faltung). Durch lineare Interpolation zwischen zwei so erhaltenen, einzelnen Punkten wird die kontinuierliche Funktion rekonstruiert.

Zwischen zwei benachbarten Volumenelementen i und j fließt entsprechend der Nernst-Planck-Gleichung der Teilchenstrom J_ν . Hierzu muss die Gleichung diskretisiert

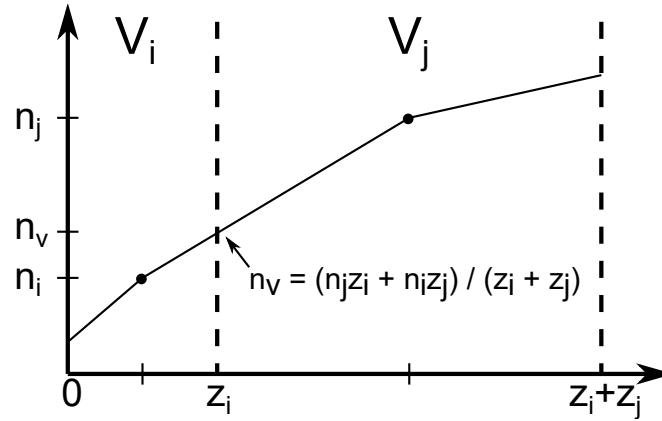


Abbildung 6.12.: Lineare Interpolation zur Bestimmung der Grenzflächenkonzentration n_v , welche in die Nernst-Planck-Gleichung einfließt.

werden. Für den Konzentrationsgradienten ergibt sich mit dem Abstand der Mittelpunkte $0.5(z_j + z_i)$ daher (vgl. Abb. 6.12)

$$\frac{dn_v(z)}{dz} \approx \frac{n_j - n_i}{0.5(z_j + z_i)} \quad (6.17)$$

Für die Migration hingegen ist die Teilchendichte n_v an der Grenzfläche beider Volumina von Bedeutung. Hierzu wird zwischen den beiden Volumen linear interpoliert (Steigungsdreieck), wobei für die Herleitung die Grenzfläche an $z = z_i$ sei

$$n(z) = mx + b \quad (6.18)$$

$$= \frac{n_j - n_i}{(z_i + 0.5z_j) - 0.5z_i} \cdot x + b \quad (6.19)$$

In der Mitte des Volumeninkrements $z = 0.5z_i$ muss die Teilchenzahldichte gerade n_i sein, d.h. die Konstante b ist

$$n(0.5z_i) = n_i \quad (6.20)$$

$$= \frac{n_j - n_i}{0.5(z_i + z_j)} \cdot 0.5z_i + b \quad (6.21)$$

$$b = n_i - \frac{0.5(n_j - n_i)}{0.5(z_i + z_j)} z_i \quad (6.22)$$

Daraus folgt für die Konzentration an der Grenzfläche $n(z_i)$

$$n(z_i) = \frac{n_j - n_i}{0.5(z_i + z_j)} \cdot z_i + n_i - \frac{0.5(n_j - n_i)}{0.5(z_i + z_j)} z_i \quad (6.23)$$

$$= \frac{(n_j - n_i)}{(z_i + z_j)} z_i + n_i \quad (6.24)$$

$$= \frac{n_j z_i + n_i z_j}{z_i + z_j} \quad (6.25)$$

und damit als diskretisierte Form der Nernst-Planck-Gleichung

$$J_\nu(x) = -D_\nu \left(\frac{n_{v,j} - n_{v,i}}{0.5(z_j + z_i)} + \frac{z_i n_{v,j} + z_j n_{v,i}}{z_j + z_i} \cdot \frac{q}{k_B T} \cdot \frac{\varphi_j - \varphi_i}{0.5(z_j + z_i)} \right) \quad (6.26)$$

Analog hierzu lässt sich auch die Poisson-Gleichung diskretisieren: ^[75]

$$-\rho_i / \epsilon_0 \epsilon_r = \Delta(d\varphi/dz) / z_i \quad (6.27)$$

$$= (E_{ji} - E_{ih}) / z_i \quad (6.28)$$

$$= \left(\frac{\varphi_j - \varphi_i}{\Delta z_{ji}} + \frac{\varphi_i - \varphi_h}{\Delta z_{ji}} \right) / z_i \quad (6.29)$$

und umgeformt nach φ_i

$$\varphi_i = \frac{1}{\Delta z_{hi} + \Delta z_{ji}} \cdot (\varphi_j \Delta z_{hi} + \varphi_h \Delta z_{ji} - \frac{\rho_i}{\epsilon_0 \epsilon_r} z_i \Delta z_{ji} \Delta z_{hi}) \quad (6.30)$$

mit $\Delta z_{ji} = 0.5(z_i + z_j)$ und $\Delta z_{hi} = 0.5(z_i + z_h)$. Das Potential φ_i in einem Volumenelement i hängt somit von der dort vorliegenden Ladungsdichte ρ_i ab sowie von den Potentialen φ_h und φ_j der beiden benachbarten Volumenelemente h und j . Somit hängt das Potential φ_i automatisch vom Potential im kompletten Rest der Probe ab. Daher wird in jedem Zeitschritt die obige Gl. (6.30) für alle Volumenelemente mehrfach (hier: zehnmal) iterativ von $i = 0$ bis $i = n_z$ berechnet. Das Ergebnis der jeweils vorigen Berechnung ist der Input der darauf folgenden.

Ursache für diese Abhängigkeit ist, dass die Poisson-Gleichung (6.30) nur die Krümmung der Potentialkurve liefert und auf die soeben gezeigte Weise zwei mal integriert werden muss. Hierbei sind zwei Randbedingungen nötig. Die erste ist, dass das Feld $E = d\varphi/dx$ an der Grenzfläche zum Vakuum dem Feld vor der Probe entspricht, d.h.

$$\epsilon_r \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{surf} = (\varphi^{surf} - \varphi^{mesh}) / d_{mesh}$$

mit dem Abstand zum Massennetz d_{mesh} .^[75] Als zweiter Anfangswert wird vorgegeben, dass die Elektrode direkt hinter dem letzten Volumenelement (d.h. Inkrement $n_z + 1$) auf dem Potential $\varphi = 0$ V liegt.

6.3.3. Integration des Flusses: Runge-Kutta-Verfahren

Nachdem das Potential nach Gl. (6.30) berechnet wurde und anschließend die Flüsse nach Gl. (6.26), sind die Größen auf der rechten Seite von Gl. (6.15) (d.h. dJ/dz) bekannt. In ein einzelnes betrachtetes Volumenelement i fließt ein Teilchenstrom J_1 von links hinein und ein Strom J_2 nach rechts hinaus. Die Änderung der Teilchenzahl in dem Volumen ergibt sich aus der Summe beider Flüsse und der Größe des Zeitschritts dt

$$dn_i/dt = -(J_1 + J_2)/z_i \quad (6.31)$$

Im hintersten Volumenelement entspricht J_2q gerade dem Rückseitenstrom I_{back} , während auf das vorderste Volumenelement der Blindstrom $J_1 = I_{blind}/(Aq)$ trifft. Ionen können das Glas nicht nach vorne aus der Oberfläche hinaus verlassen.^[75]

Um Teilchendichte $n_i(t)$ nach einem Zeitschritt dt zu berechnen, muss daher Gl. (6.31) nach der Zeit integriert werden. Im einfachsten Fall würde hierzu das Produkt aus der obigen Steigung dn_i/dt zum Zeitpunkt t und der Länge des Zeitschritts Δt zu der derzeitigen Teilchenkonzentration addiert werden, d.h.

$$n_i(t + dt) = n_i(t) + (dn_i/dt)_t \cdot \Delta t \quad (6.32)$$

Der erhaltene Wert für $n_i(t + 1)$ ist dann allerdings vergleichsweise ungenau. Das Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung stellt eine Verbesserung dieser Grundidee dar:^[5] Statt nur die Steigung dn_i/dt zum Zeitpunkt t für die Extrapolation auf $t + dt$ zu nutzen, wird stattdessen ein gewichteter Mittelwert aus insgesamt vier Steigungen verwendet. Hierbei wird folgende Rekursion durchgeführt:

1. Es wird die Steigung k_1 zum Zeitpunkt t berechnet. Aus dem bekannten Wert $n_i^1(t)$ und k_1 werden die Teilchendichten aller Volumenelemente i nach einem halben Zeitschritt abgeschätzt: $n_i^2(t + \frac{1}{2}\Delta t) = n_i^0(t) + k_1 \cdot \frac{1}{2}\Delta t$.
2. Aus $n_i^2(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ werden die Flüsse zu dem Zeitpunkt $t + \frac{1}{2}\Delta t$ berechnet und damit die Steigung k_2 . Hieraus werden die Teilchendichten bei $t + \frac{1}{2}\Delta t$ neu abgeschätzt: $n_i^3(t + \frac{1}{2}\Delta t) = n_i^0(t) + k_2 \cdot \frac{1}{2}\Delta t$.

3. Aus dem dritten Schritt ergibt sich die Steigung k_3 basierend auf $n_i^3(t + \frac{1}{2}\Delta t)$. Diese wird nun genutzt, um auf die Dichten nach dem ganzen Zeitschritt zu extrapolieren: $n_i^4(t + \Delta t) = n_i^0(t) + k_3 \cdot \Delta t$.

4. Aus $n_i^4(t + \Delta t)$ ergibt sich die Steigung k_4 zum Zeitpunkt $t + \Delta t$.

Diese vier Steigungen k_1 bis k_4 werden nun gewichtet, mit Δt multipliziert und wie in Gl. (6.32) gezeigt zum bekannten Wert $n_i(t)$ addiert, um die extrapolierten Teilchendichten nach dem Zeitschritt Δt zu erhalten:

$$n_i(t + \Delta t) = n_i(t) + \Delta t/6 \cdot (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (6.33)$$

Pro Zeitschritt wird somit vier mal die Nernst-Planck-Gleichung Gl. (6.26) und dabei jeweils zehnmal das Potential iterativ berechnet. Als Randbedingung der Integration muss bei $n_\nu(t = 0)$ die Zusammensetzung des unmodifizierten Glases bekannt sein.

6.3.4. Programmablauf

Die beschriebene Vorgehensweise ist in einem Fortran-Programm von M. Schäfer umgesetzt. Es simuliert ein Langzeitbombardement der Zeit $t = n_t d_t$ mit n_t Zeitschritten der Weite d_t . Jeder Zeitschritt umfasst einmal die Lösung von Gl. (6.31) mittels Runge-Kutta-Verfahren, wozu die rechte Seite der Gleichung vier mal berechnet werden muss (Quellcode: RHS1d.f95). Dies geschieht in folgender Abfolge:

1. Berechne den Konzentrationsgradienten nach Gl. (6.17) und die Grenzflächenkonzentrationen n_ν nach Gl. (6.25)
2. Berechne die konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(n_\nu)$. Die dazu verwendete Funktion wird in Abschnitt 12.6.1 diskutiert.
3. Berechne die Ladungsträger(überschuss)dichte ρ nach Gl. (6.16).
4. Anschließend wird das Potential nach Gl. (6.30) zehn mal iterativ berechnet und damit die Poisson-Gleichung selbstkonsistent integriert. Die ausgegebenen Potentiale des jeweilig vorigen Schritts sind der Input des nächsten.
5. Für jedes Volumenelement werden die Flüsse J_1 und J_2 berechnet. Hierbei ist an der Oberfläche $J_1 = I_{blind}$ für den Fall, dass das Potential φ_1 im ersten Element kleiner gleich U_{rep} ist, und $J_1 = 0$ für $\varphi_1 > U_{rep}$.

6. Es wird für den betrachteten Zeitpunkt die Steigung $k_i^* = k_i \Delta t = -(J_1 + J_2)/z_i \cdot \Delta t$ nach Gl. (6.31) berechnet. Diese wird je nachdem, in welchem Schritt von Runge-Kutta sich das Programm befindet, anschließend mit dem Vorfaktor $\frac{1}{6}$ oder $\frac{2}{6}$ multipliziert.

Das Potential (und damit die Rechnung) konvergiert ungefähr nach 5-10% der 6 bis 60 Millionen Rechenschritte, weswegen häufig die Zeitschrittweite d_t anfangs kurz gewählt wird und später länger. In den ersten 5% der simulierten Beschusszeit kann der Potentialabfall über das Glas daher etwas höher oder niedriger als im späteren konvergierten Zustand sein. Dementsprechend fluktuiert der simulierte Rückseitenstrom I_{back} anfangs stark und wird dann näherungsweise konstant. Hierdurch kann ein Fehler in der eingetragenen Ladung entstehen, der je nach Zeitgitter im Bereich von 5% liegen kann.

6.4. Vergleichsmethoden

6.4.1. Impedanzspektroskopie (IS)

Die Impedanzspektroskopie gehört zu den klassischen Verfahren, die Leitfähigkeit von Materialien zu untersuchen. Wenn wie im Falle ionischer Gläser die elektronische Leitfähigkeit vernachlässigbar ist, so kann die Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_{dc} mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung Gl. (2.21) in den Diffusionskoeffizienten D^σ umgerechnet werden.⁶ Das Verhältnis zwischen Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizient D^σ und Tracer-Diffusionskoeffizient D^* des (einzigen) mobilen Ions wird als Haven-Verhältnis $H_R = D^*/D^\sigma$ bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf den Transportmechanismus (vgl. Kapitel 2). Die Methode ist ohne Verwendung mehrerer verschiedener blockierender Elektroden und somit speziellem Aufwand beim Messaufbau nicht in der Lage, die Leitfähigkeitsbeiträge von zwei unterschiedlichen Alkaliionenspezies z.B. Na^+ und Rb^+ in einem Mischalkaliglas zu unterscheiden: Es wird nur eine einzige (gemeinsame) Gleichstromleitfähigkeit beobachtet.

Experimentell wird die zu untersuchende Probe mit zwei identischen Metallelektroden bekannter Fläche A beschichtet und anschließend eine bekannte Wechselspannung (oder Wechselstrom) mit einer Frequenz ν vorgegeben (Abb. 6.13). Der resultierende Wechselstrom (bzw. -spannung) durch die Probe wird gemessen, wobei die zeitliche Verzögerung der Antwort um die Phase φ beachtet werden muss. Dies wird für Frequenzen ν von mHz bis MHz durchgeführt.⁶

⁶H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 285-289. [62]

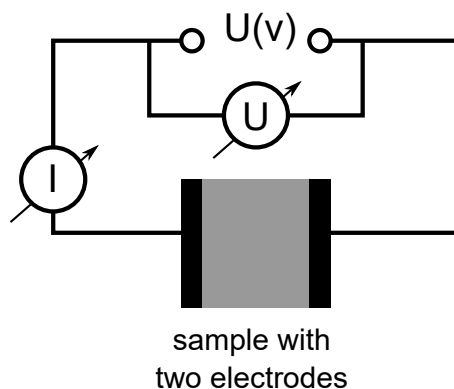


Abbildung 6.13.: Schematischer Messaufbau bei der Impedanzspektroskopie. An die Probe wird eine bekannte Wechselspannung $U(\nu)$ angelegt und die Stromantwort $I(\nu)$ gemessen. Abb. nach ⁶.

Das Verhältnis aus Strom und Spannung ist der Wechselstrom-Widerstand, auch Impedanz \hat{Z} genannt:

$$\hat{Z}(\nu) = \hat{U}(\nu) / \hat{I}(\nu) \quad (6.34)$$

und ihr Kehrwert ist die komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$. Bei dem Wechselstrom-Widerstand handelt sich hierbei um eine komplexe Zahl, welche in einen Realteil Z' und einen imaginären Teil Z'' zerlegt werden kann:

$$\hat{Z}(\nu) = Z' - iZ'' \quad (6.35)$$

Für ein RC-Glied mit der Zeitkonstante $\tau = RC$ bestehend aus einem Widerstand R und einer parallel dazu geschalteten Kapazität C beträgt die Impedanz \hat{Z}

$$\hat{Z} = 1 / (R^{-1} + i\omega C) \quad (6.36)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$. Dieses Bauteil zeigt in einer Auftragung von Z' gegen Z'' einen Halbkreis und die Länge des Vektors vom Ursprung auf den Halbkreis entspricht $\hat{Z}(\nu)$ (Abb. 6.14). Der Schnittpunkt mit der Z' -Achse entspricht niedrigen Frequenzen ν und damit dem Gleichstrom-Widerstand.

Elektrisch lässt sich das Verhalten dadurch verstehen, wenn bedacht wird, dass die Kapazität den Widerstand kurzschließt. Für niedrige Frequenzen wird der Kondensator voll aufgeladen und es wird ausschließlich der ohmsche Widerstand R beobachtet. Für hohe Frequenzen reicht die Zeit nicht aus, um den Kondensator zu laden, weswegen sein effektiver Widerstand $\hat{Z}_C = 1/(i\omega C)$ null ist und damit der Widerstand \hat{Z} dieser Parallelschaltung null wird.

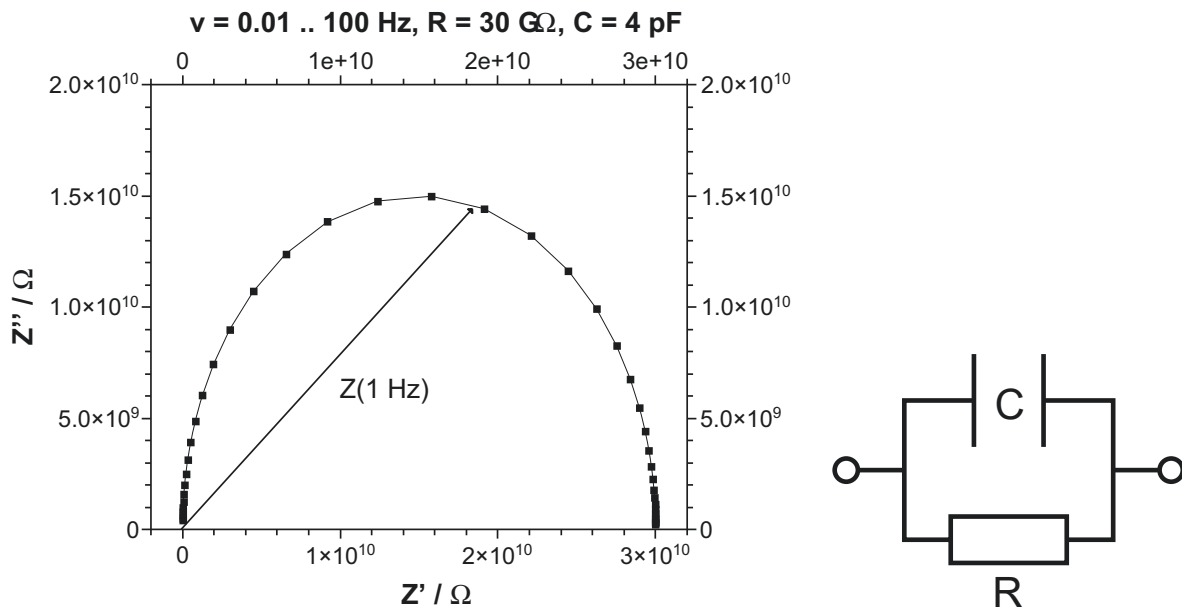


Abbildung 6.14.: Berechnetes Nyquist-Diagramm Z' gegen Z'' für typische Werte eines ionenleitenden Glases unter Annahme eines Plattenkondensators $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ ($A = 0.5 \text{ cm}^2$, $d = 1 \text{ mm}$, $\epsilon_r = 10$).

Oft wird auch der Realteil der Leitfähigkeit σ' gegen die Frequenz ν aufgetragen. Die Kurve zeigt das sogenannte Gleichstrom-Plateau bei niedrigen Frequenzen, während sie bei hohen Frequenzen zunimmt, da nun auch langfristig nicht-erfolgreiche Ionensprünge mit einfließen (Dispersion, vgl. Abschnitt 5.2).

Die in der Arbeit gezeigten Impedanzspektroskopie-Messungen zu den Calciumphosphat-Gläsern wurden von J. Zakel in der Arbeitsgruppe von Prof. Roling (Universität Marburg) durchgeführt.

6.4.2. Tracer-Diffusion

Die Tracer-Diffusions-Methode erlaubt eine direkte Messung des Diffusionskoeffizienten D^* gemäß des Fick'schen Gesetzes Gl. (2.4). Es ist somit kein mikroskopisches Modell von nötigen, wie beispielsweise die Nernst-Einstein-Gleichung Gl. (2.21) für Impedanzspektroskopie oder die Einstein-Smoluchowski-Gleichung Gl. (2.5) für Kernspinresonanz-Studien.⁷

Bei der Tracer-Diffusion werden Spuren (sub-ppm) eines markiertes Isotops durch einen Konzentrationsgradienten in eine Matrix eingetragen. Eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung ist daher vernachlässigbar (vgl. Gl. (2.17) auf der Seite 15 mit $\Delta\mu_0 = 0$).⁷

⁷H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 209-212. [62]

Die Markierung erfolgt entweder durch die Masse des (stabilen) Isotops oder durch dessen Radioaktivität (Radiotracer). Die Konzentrationsverteilung des Tracers in dem Material wird anschließend durch eine geeignete sensitive Methode gemessen, z.B. durch ToF-SIMS (siehe oben) oder indem die Radioaktivität $A \propto c_{\text{tracer}}$ von Probenabrieb mittels Geiger-Müller-Zählrohr gemessen wird.⁷

Die Unterteilung der Probe in Segmente kann bei niedrigen Diffusionslängen \sqrt{Dt} mittels Ionensputtern erfolgen und bei hohen durch schrittweises Abschleifen der Oberfläche. Die Methode kann daher Diffusionskoeffizienten beliebiger Größenordnung bestimmen und ist zu niedrigen hin im Wesentlichen durch die Ortsauflösung der Segmentierungsmethode begrenzt. Einschränkend ist allgemein jedoch die Verfügbarkeit geeigneter (Radio)Isotope mit nicht zu kurzer Halbwertszeit.⁷

Zur Erzeugung des Tiefenprofils wird die Oberfläche glatt poliert und anschließend durch Auftropfen, Aufdampfen, Elektrodeposition oder Ionenimplantation^[61] ein dünner Film aufgetragen. Anschließend wird die Probe für eine vorgegebene Zeit unter Vakuum oder Inertgas isotherm getempert.⁸ Die genaue Dicke und Homogenität des Films ist unkritisch, sofern die Inhomogenität weit unterhalb der Diffusionslänge \sqrt{Dt} liegt. Die genaue Konzentration muss ebenfalls nicht bekannt sein, da bei einer der Auftragung der Konzentration gemäß der Dünnschichtlösung (Gl. (2.4)), d.h. $\ln(c/c_0)$ gegen x^2 , die erhaltene Steigung $-(4Dt)^{-1}$ unabhängig von der Anfangskonzentration ist (vgl. Abb. 2.1 auf der Seite 9). Typischerweise wird versucht, innerhalb von etwa 20 Segmenten einen Konzentrationsabfall um 3 Größenordnungen zu erhalten.⁹

Die Tracer-Diffusionsmethode kann genutzt werden, um sowohl die Selbstdiffusion eines Elements A in sich selbst oder einer Legierung AB zu untersuchen, als auch für die Diffusion von Fremdelementen C in diesen Substraten. Hierbei kann es sich auch um die Diffusion eines Alkaliions in einem ionenleitenden Glas handeln.⁸

Eine Abwandlung stellen Interdiffusion-Experimente dar, bei denen zwei unterschiedliche Elemente oder Legierungen in Kontakt gebracht werden. Hierbei ändert sich im Gegensatz zur Tracer-Diffusion die chemische Zusammensetzung deutlich, sodass gemäß Gl. (2.17) neben dem Konzentrationsgradienten auch die Änderung des chemischen Potentials μ_0 als Triebkraft wirkt (daher auch als chemische Diffusion bezeichnet). Der Diffusionskoeffizient wird dadurch konzentrationsabhängig.⁸

⁸H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 212-214.^[62]

⁹H. Mehrer, *Diffusion in solids*, S. 217-221.^[62]

Teil III.

Ergebnisse und Diskussion

7. Erweiterung des BIIT-Messfensters

7.1. Einleitung

Die erste größere Aufgabe dieser Doktorarbeit bestand darin, das für den bombardement-induzierten Iontentransport (BIIT) zugängliche Messfenster zu bestimmen und zu erweitern. Dies bedeutete konkret, Proben Temperaturen über 150 °C und spezifische Leitfähigkeiten über $1 \cdot 10^{-11} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ messbar zu machen. Ziel war es, die Überlappung zwischen dem BIIT-Messfenster und dem Messfenster der Impedanzspektroskopie zu vergrößern. Die Erweiterung des Messfensters ist auch deshalb relevant, weil die in der Literatur gefundenen Tracer-Diffusionsstudien an Boratgläsern bei Temperaturen über 200 °C durchgeführt werden (siehe Abschnitt 12.2). Die Erweiterung verbessert somit auch die Vergleichbarkeit zwischen BIIT- und Tracer-Studien. In diesem Kapitel sollen die entsprechenden technischen Weiterentwicklungen besprochen werden.

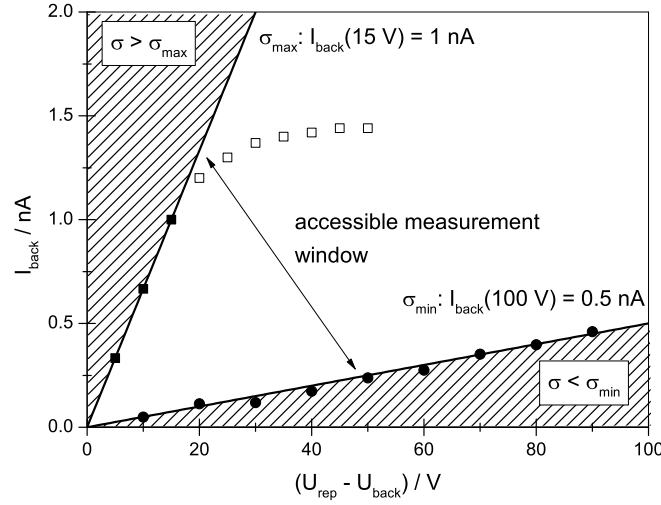
Zunächst soll diskutiert werden, durch welche Parameter das Messfenster definiert und limitiert ist. Mögliche Optimierungen am Messaufbau, deren konkrete Umsetzung und das daraus resultierende neue Messfenster werden im Folgenden beschrieben. Es sei hierzu an die beiden zugrundeliegenden Gleichungen erinnert: Das Ohmsche Gesetz

$$I_{\text{back}} = \sigma(U_{\text{rep}} - U_{\text{back}}) \quad (6.2)$$

und die Definition der spezifischen Leitfähigkeit σ_s

$$\sigma = \sigma_s \frac{A}{d} \quad (6.3)$$

Die Frage nach dem Messfenster ist im Wesentlichen die Frage danach, welche die höchste und welche die niedrigste zuverlässig messbare Steigung (Leitfähigkeit σ) einer Strom-Spannungs-Kennlinie ist (vgl. Abb. 7.1). Die Strom-Spannungs-Kennlinie besteht typischerweise aus etwa zehn äquidistanten Punkten.



Abbildungung 7.1.: Illustration der Berechnung des BIIT-Messfensters. Die Spanne zwischen σ_{min} und σ_{max} wurde der Anschaulichkeit halber geringer gewählt als in der Praxis vorliegend.

Für die beiden Extremfälle sind unterschiedliche Aspekte limitierend:

1. Die höchste messbare Leitfähigkeit σ hängt davon ab, wie stark der Ionenemitter ist (I_{blind}) und wie klein die Potentialdifferenz $U_{rep} - U_{back}$ durch die Probe hindurch gewählt werden kann. Die Stärke des Ionenemitters äußert sich in einem maximalen Rückseitenstrom I_{back} , bis zu dem der Ionenstrahl die Oberfläche vollständig aufladen kann (lineares Regime, vgl. Abb. 6.2). Dies sollte mindestens für die drei niedrigsten Repellerspannungen gegeben sein. Werden somit zum Beispiel Repellerspannungen beginnend bei 5 V und mit Abstand 5 V gewählt und der maximale Rückseitenstrom im linearen Regime betrüge 2 nA, so ergäbe sich daher eine maximale Leitfähigkeit von $\sigma_{max} = \frac{2 \text{ nA}}{15 \text{ V}} = 0.13 \text{ nS}$.
2. Die niedrigste messbare Leitfähigkeit hängt davon ab, wie hoch die Repellerspannung U_{rep} maximal gewählt werden kann und was der kleinste, zuverlässig messbare Strom ist. Dies hängt davon ab, wie gut das Signal-Rausch-Verhältnis und wie hoch die Auflösung der Strommessung ist. Zur groben Abschätzung soll diese Bedingung für den höchsten Spannungspunkt gelten, zum Beispiel max. 100 V bei einem minimal bestimmbaren Strom von 0.1 nA. Dies ergäbe eine Leitfähigkeit von $\sigma_{min} = \frac{0.1 \text{ nA}}{100 \text{ V}} = 0.001 \text{ nS}$.

Die so erhaltenen Leitfähigkeiten können unter Annahme einer typischen Probengeometrie - runde beschossene Fläche mit 8 mm Durchmesser ($A = 0.503 \text{ cm}^2$), $d = 500 \text{ }\mu\text{m}$ di-

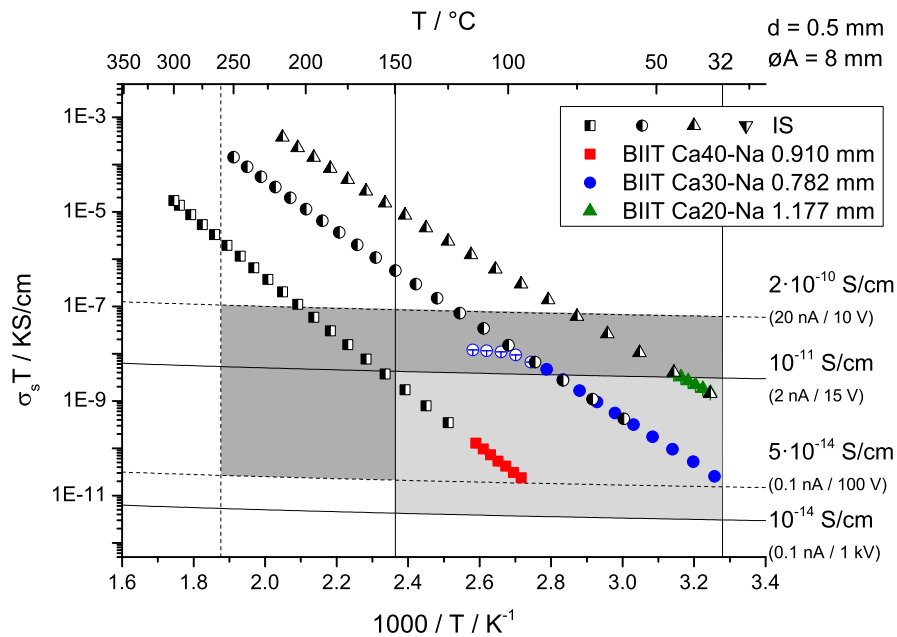


Abbildung 7.2.: BIIT-Messfenster kurz nach Beginn der Doktorarbeit (Juli 2012) anhand von Messungen an Calciumphosphat-Gläsern der Zusammensetzung $(0.55 - x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{CaO} \cdot 0.45\text{P}_2\text{O}_5$ mit $x = 0.2$ (Ca20-Na) etc. Der zugängliche Leitfähigkeitsbereich ist hellgrau hinterlegt. Zur Illustration sind experimentelle Daten für verschiedene Gläser gezeigt - sowohl von BIIT als auch Impedanzspektroskopie (IS) an Gläsern derselben Charge.

cke Probe - in spezifische Leitfähigkeiten umgerechnet werden: $\sigma_{s,max} = 1 \cdot 10^{-11} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und $\sigma_{s,min} = 1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Zusammen mit der minimal und maximal zugänglichen Temperatur ergibt sich somit in einer Arrhenius-Darstellung als Messfenster ein leicht verzerrtes Rechteck (vgl. Abb. 7.2).

Eine gegebene, hochleitfähige Probe kann von oben in das Leitfähigkeitsmessfenster hineingeschoben werden, indem die Probe dicker gewählt wird oder der Ionenstrahl verlustfrei auf eine kleinere Fläche A fokussiert wird. Umgekehrt kann die geringe spezifische Leitfähigkeit einer Probe dadurch ausgeglichen werden, dass die Probe dünner oder die beschossene Fläche größer gewählt wird. Zuletzt lassen sich zu hohe oder niedrige Leitfähigkeiten ausgleichen, indem die Probertemperatur angepasst wird.

Eine höchstmögliche, messbare spezifische Leitfähigkeit ist somit dann erreicht, wenn

- der möglichst starke Ionenstrahl verlustfrei auf eine möglichst kleine Fläche A fokussiert werden kann (hohe Stromdichte $\frac{I_{back}}{A}$)

- die über die Probe abfallende Potentialdifferenz $U_{rep} - U_{back}$ möglichst klein ist und trotzdem kontrolliert variiert werden kann und
- die homogen temperierte Probe hierbei möglichst dick ist.

Höhere Rückseitenströme I_{back} sind möglich, wenn der vom Emitter zur Verfügung gestellte Blindstrom I_{blind} steigt. Hierzu müssen die bisher verwendeten Alumosilikate höher geheizt werden oder das Emitttermaterial gegen ein leistungsstärkeres getauscht werden - sofern ein solches existiert. Alternativ könnte eine andere Ionenquelle verwendet werden, beispielsweise Elektrospray-Ionisation oder Laserionisation eines Gases. Prinzipiell sollte es auch möglich sein, für die Leitfähigkeitsmessungen einen Elektronenstrahl zu verwenden.

Die minimale Repellerspannung und damit die minimale kinetische Energie der Ionen hängt unter anderem von der verwendeten Repellerspannungsquelle ab. Da während der Messung die Spannungsquelle nicht gewechselt werden soll, begrenzt dies die (kontrollierte) Variation der Repellerspannung typischerweise auf etwa 3 bis 4 Größenordnungen (12 Bit Auflösung / 4096 Zustände bzw. 16 Bit / 65536 Zustände). Im Falle eines 200 V Netzteils entsprächen 12 Bit einer Auflösung von 50 mV. In der Praxis kommt es vor, dass diese Spannungsquellen aber zusätzlich eine minimale Ausgabespannung von z. B. 1.8 V aufweisen. Physikalisch sollte die minimale kinetische Energie der Ionen auch durch ihre thermische Energieverteilung limitiert sein (mittlere Energie $k_B T \approx 93 \text{ mV}$ bei 800 °C, vgl. auch Abschnitt 4.1).

Je niedriger die kinetische Energie der Ionen ist - insbesondere unter einigen kV -, desto schwieriger ist es, sie mit einer Ionenoptik verlustfrei zur Probe zu transferieren, da die Fokussierung auf eine kleine Fläche schwerer wird. In Abb. 7.3 ist die relative Transmission der in der Doktorarbeit verwendeten Ionenoptik gezeigt. Im Bereich unter 15 V Repellerspannung treten bereits sehr starke Verluste auf, die damit dort den maximal erreichbaren Rückseitenstrom limitieren.

Bei der Fokussierung auf eine möglichst kleine Fläche muss zudem berücksichtigt werden, wie die Fläche in der Praxis definiert wird: Durch Auflegen einer geerdeten Metallelektrode. Am Randbereich der beschossenen Fläche müsste es idealerweise zu einem scharfen Potentialsprung von U_{rep} auf 0 V kommen, der in der Praxis nur verwischt vorliegen kann. Die Randbereiche der Fläche können somit nicht bis auf Repellerspannung aufgeladen werden und transportieren damit weniger Strom als erwartet. Ihr Anteil an der Gesamtleitfähigkeit steigt, je kleiner die beschossene Fläche wird und somit steigt der Fehler bei deren Bestimmung. Auch verschlechtert sich das Verhältnis

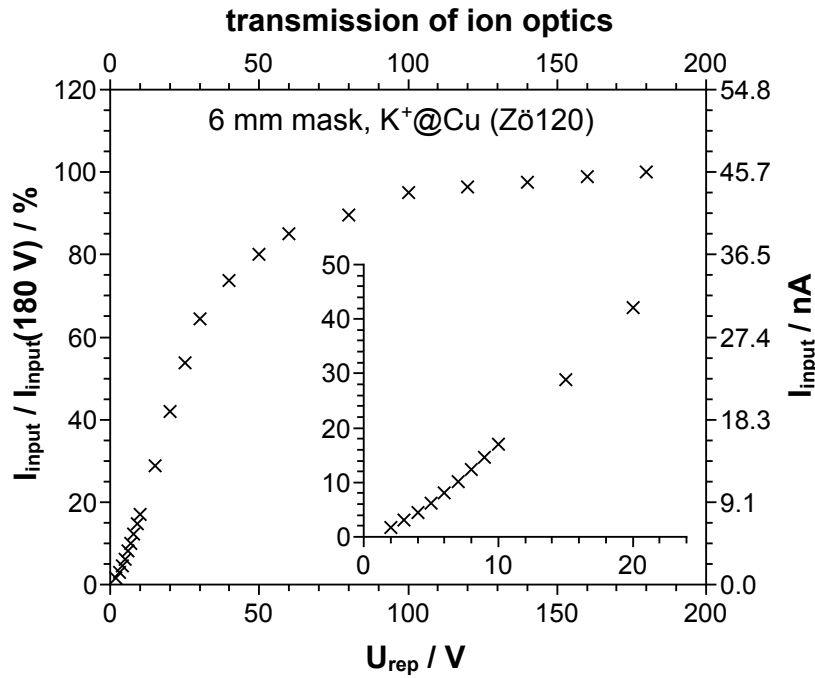


Abbildung 7.3.: Relative Transmission der verwendeten Ionenoptik bei -2 kV/cm abziehendem Feld vor dem Emitter ($I_{\text{input}}(180 \text{ V}) = 46 \text{ nA}$). Die Fokusspannungen an den Linsen L2 und L5 wurden so gewählt, dass möglichst viele Ionen die Detektorplatte erreichen.

von Flächenradius zu Probendicke (oben: $\frac{r}{d} = \frac{4 \text{ mm}}{0.5 \text{ mm}} = 8$), sodass radialer Transport entlang der Probenoberfläche zunehmend eine Rolle spielen kann.

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde erkannt, dass es von Vorteil sein könnte, wenn das Potential der Messelektrode nicht auf 0 V liegt. Die Transmission der Ionenoptik wird in erster Linie von U_{rep} abhängen, während ein Erhöhen des Rückseitenpotentials U_{back} voraussichtlich nur die Potentialdifferenz über die Probe verringern wird. Die technische Umsetzung dieser Idee und die experimentellen Erkenntnisse hierzu werden daher später genauer diskutiert (siehe Abschnitt 7.4).

Die Probendicke für ionenleitende Gläser bewegt sich im Bereich von 10 mm bis ca. $150 \mu\text{m}$. Der synthetisierte Zylinder wird hierzu geschnitten und die Scheibe planparallel auf die Zieldicke geschliffen und poliert. Gerade bei dicken Proben ist zu berücksichtigen, dass sich durch die Probe hindurch ein Temperaturgradient ausbilden kann, da Gläser in der Regel sehr schlechte thermische Leiter sind.^[68] Bei den bisherigen BIIT-Aufbauten erfolgt die Heizung der Probe von ihrer Rückseite und es gibt keine Atmosphäre, die Temperaturunterschiede ausgleichen kann.

Zuletzt wird das Messfenster durch die minimale und maximale Probentemperatur bestimmt. Die minimal erreichbare Probentemperatur (ca. $32\text{--}40^\circ\text{C}$) hängt davon ab,

wie gut der ca. 850 °C heiße Emitter thermisch von der Probe entkoppelt ist. Dies wird durch einen hohen Abstand von ca. einem halben Meter erreicht und ist die Hauptmotivation für die Länge der Ionenoptik. Der Messaufbau verfügt nicht über eine aktive Kühlung (z.B. Peltier-Element), da diese Bauteile in der Regel die maximale Proben-temperatur stark limitieren. Die maximale Probentemperatur wird im Wesentlichen von den am Probenhalter verwendeten Materialien und Bauteilen eingeschränkt.

In den folgenden Abschnitten sollen die Entwicklungen während der Doktorarbeit gezeigt werden, die eine Erweiterung des Messfensters zu höheren Temperaturen und höheren Leitfähigkeiten erlaubt haben. Diese sind eine verbesserte Emitterheizung, ein neu entwickelter Hochtemperatur-Probenhalter und ein weiterentwickelter Transimpedanzverstärker für das Anlegen eines Rückseitenpotentials.

7.2. Verbesserte Emitterheizung

Ein wichtiger Schritt zur Erweiterung des Messfensters erfolgte 2012 durch S. Schuld in dessen Masterarbeit.^[77] Er tauschte die Glühkerze, welche ursprünglich zur Heizung des Emitttermaterials genutzt wurde, gegen einen in Keramikgussmasse eingegossenen, dünnen Molybdändraht aus (vgl. Abb. 7.4). Dieser Aufbau erlaubt außerdem die Messung der Emittertemperatur im laufenden Betrieb durch Verwendung eines Thermoelements Typ K. Gegenüber dem Glühkerzen-Design, bei welchem der Rückseitenstrom auf 2 bis 4 nA bei 15 V limitiert war, ermöglicht der neue Aufbau Rückseitenströme von über 80 nA bei 60 V Repellerspannung (siehe Abb. 7.5). Der Emitter hat hierbei Temperaturen von 830 - 900 °C. Die höhere Heizleistung des Emitters erforderte allerdings auch einen Austausch der verwendeten Heizstromquelle. Es wird inzwischen ein Voltcraft PSP12010 mit 20 V/10 A verwendet, welches nicht hochspannungsfest ist. Da die Repellerspannung an den Heizdrähten des Emitters anliegt, ist sie auf unter 230 V limitiert, um Schäden an der Stromquelle zu vermeiden. In der Praxis verschiebt sich das an einem Stück zugängliche Messfenster daher nach oben (siehe Abb. 7.6) und es sind Leitfähigkeiten zugänglich geworden, die um mehr als einen Faktor 20 höher sind ($\sigma_{s,max} = 2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für 20 nA bei 10 V).

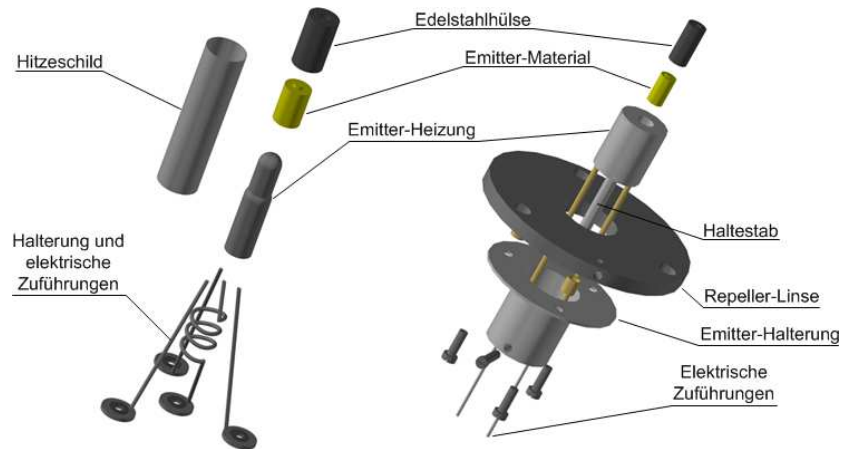


Abbildung 7.4.: Gegenüberstellung der alten Emitterheizung auf Basis einer Glühkerze (links) und der neuen (rechts) auf Basis eines Molybdändrahts in einem Edelstahlzylinder. Abb. entnommen aus^[77].

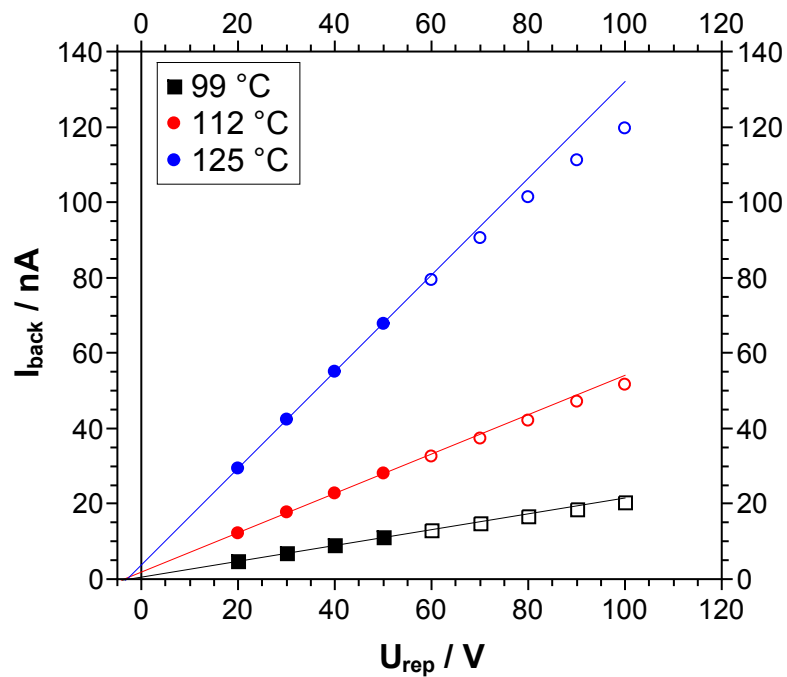


Abbildung 7.5.: Wiederholung der Strom-Spannungs-Kennlinien des Glases Ca30-Na (0.782 mm) mit neuem Emitteraufbau.

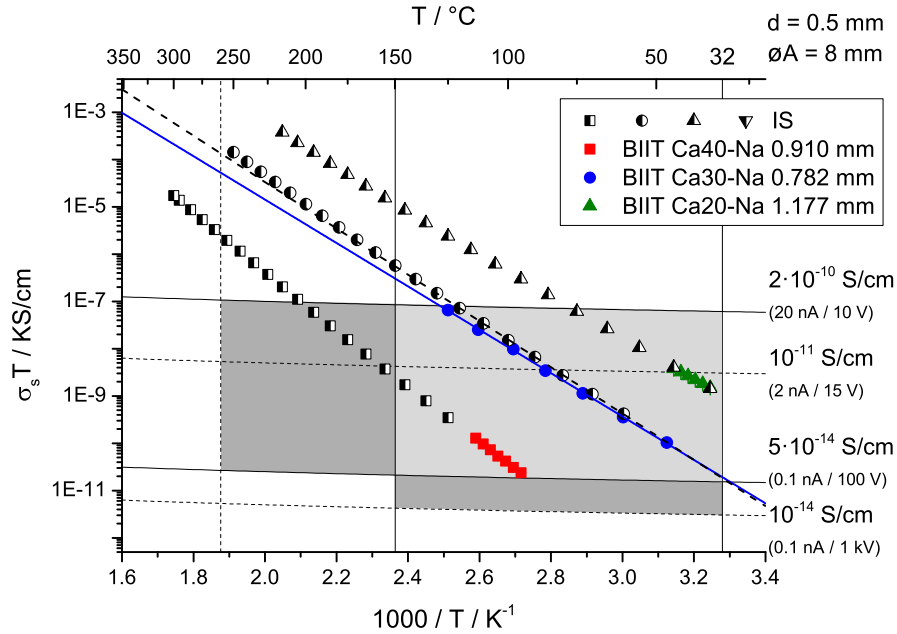


Abbildung 7.6.: Resultierendes neues BIIT-Messfenster (hellgrau) nach Übernahme von S. Schulds neuem Emitterheizungsdesign (Oktober 2012). Es sind nun Leitfähigkeiten von bis zu $\sigma_{s,max} = 2 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$ zugänglich. Aktivierungsenergie für Ca30-Na (Charge 15.03.12): IS: 0.972 ± 0.003 eV, BIIT 0.911 ± 0.007 eV (94%).

7.3. Hochtemperatur-Probenhalter

Der Autor arbeitete indes an der Fragestellung, wie ein höheres Probenfenster erreichbar sei. Hierzu soll zunächst kurz auf den ursprünglichen Probenhalter-Aufbau von L. Rossrucker eingegangen und darauf basierend der Anforderungskatalog an den neuen Probenhalter formuliert werden.

7.3.1. Ausgangslage

Der von L. Rossrucker in ihrer Masterarbeit^[73] verwendete und weiterentwickelte Nieder-temperatur-Probenhalter bestand im Wesentlichen aus einer Kupferplatte, die mithilfe eines Piezo-Motors (max. 160 °C^[105]) von links und rechts geschoben werden konnte. So war es möglich, dass der Ionenstrahl entweder auf das Glas oder eine Blindposition trifft (vgl. Abb. 7.7). Die Beweglichkeit der Platte wurde durch Rollen aus Ketron PEEK-1000 ermöglicht (Polyetheretherketon, an Luft max. 250 °C bzw. kurzfristig 310 °C).^[109]

Auf diese Kupferplatte wurde ein ca. 1-Euro-Münzen großes und beidseitig mit Kupfer beschichtetes Stück Rogers Corporation RO4003C-Platinenmaterial als Isolator geklebt ($T_g > 280$ °C, $5 \cdot 10^{-17} \frac{S}{cm}$).^[110] Auf die Vorderseite des Platinenmaterials (= De-

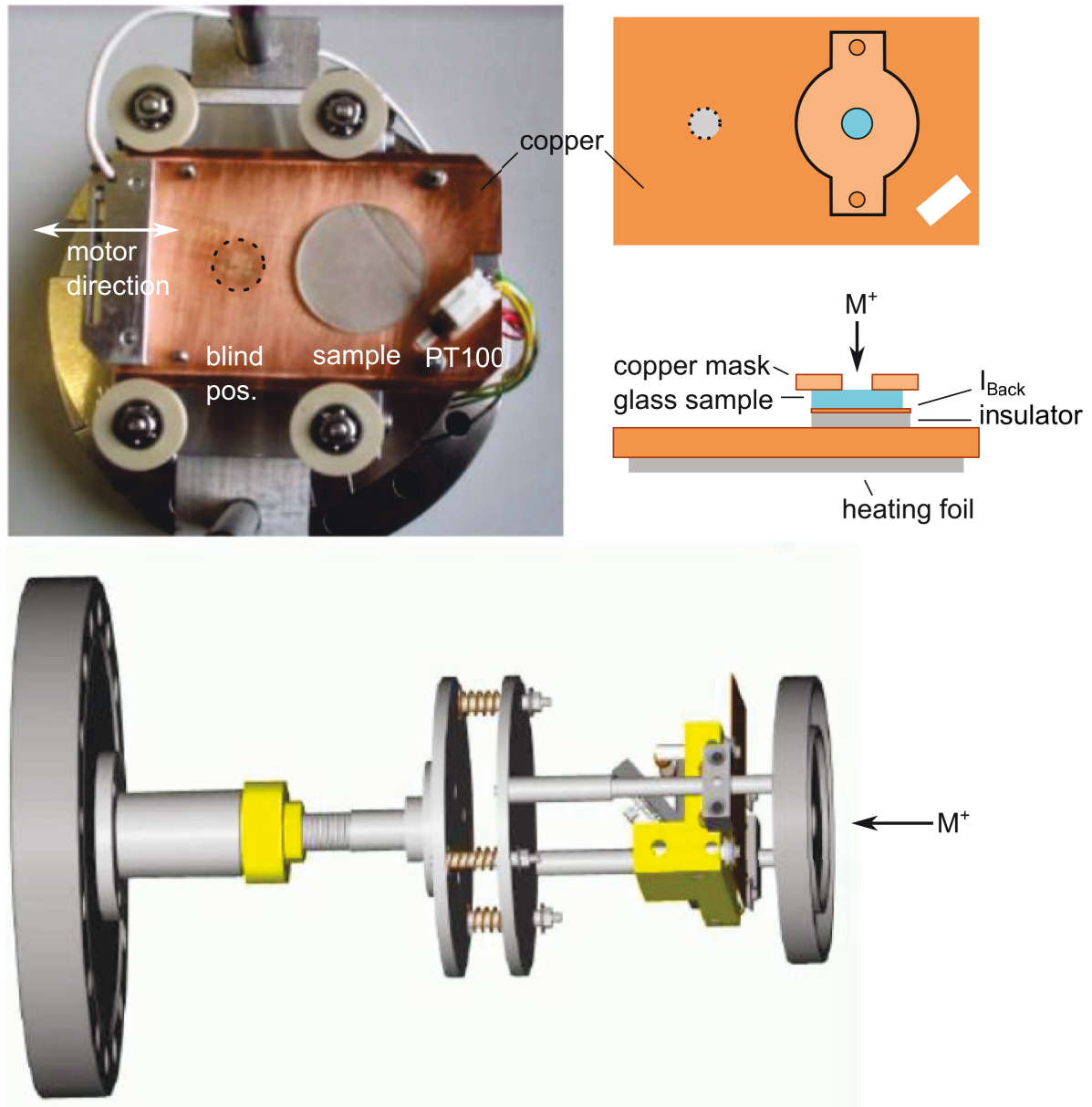


Abbildung 7.7.: Niedertemperatur-Probenhalter, welcher von A. Schlemmer und L. Rossrucker entwickelt wurde. Der dunkle Fleck links von dem Glas ist die Blindposition und entstand durch Ionenbeschuss. Der im Rahmen von L. Rossruckers Masterarbeit eingefügte Isolator zwischen Kupferplatte und Rückseite des Glases und die Maske sind in dem Foto noch nicht vorhanden. Bearbeitete Abb. aus^[73].

tektorelektrode) wurde mit Silberepoxid-Kleber (Loctite 3880) die zu untersuchende Glasprobe geklebt und ein Draht zum Abgreifen des Rückseitenstroms angelötet.

Vor das Glas wurde eine kleine, geerdete Kupfermaske geschraubt, die die beschosene Fläche definiert und verhindert, dass die Detektorelektrode direkt vom Ionenstrahl getroffen werden kann. Neben der Glasprobe klebte ein PT100 Widerstandsthermometer auf dem Kupferblech. Die Anschlussdrähte des PT100 wurden zur Zugentlastung an eine Kunststoff-Buchse angelötet sind. Ein Kunststoffstecker mit vier PVC-isolierten Kabeln verband das Widerstandsthermometer mit der Messelektronik (Keithley 196 System DMM).

Der Niedertemperaaturaufbau hatte somit mehrere Komponenten, welche die Temperatur auf unter 200 °C limitieren - darunter der Motor, das Lötzinn, die Kabelisolierung, die verwendeten Kleber und die Art, auf die der PT100 befestigt wurde. Auch konnte experimentell durch einen messbaren, temperaturabhängigen Fehlstrom beobachtet werden, dass der Widerstand des RO4003C-Platinenmaterials bereits bei 150 °C zu niedrig wird, um Messungen bei noch höheren Temperaturen durchführen zu können.

Da der PT100 zusammen mit der Probe auf demselben Kupferträger verklebt war, wurde dieser für jede neue Probe getauscht. Dies war weder finanziell (ca. 5 Eur pro PT100 Klasse B) noch messtechnisch erwünscht. So änderte sich durch den Austausch die Kalibration des PT100 gegenüber der tatsächlichen Temperatur ständig (Genauigkeitsklasse) und der thermische Kontakt zwischen Messstelle (PT100) und Glas war immer unterschiedlich gut. Durch die zusätzlichen Klebeschritte von PT100, Kunststoff-Buchse und Platinenmaterial und die ständige Neufertigung der Kupferplatten war der zeitliche Aufwand, eine neue Probe für die Messung zu präparieren, bei diesem Probenhalterdesign unnötig hoch. Eine Weiterentwicklung des Niedertemperaturansatzes, bei welchem die Probe austauschbar ist, wurde von V. Wesp in deren zeitgleich stattfindender Doktorarbeit verwendet.^[99]

Bei genauem Betrachten der Arrhenius-Darstellung Abb. 7.6 fällt außerdem auf, dass die BIIT Messdaten systematisch eine niedrigere Steigung besitzen als die Impedanzspektroskopie-Daten. Eine solche Abweichung in der Aktivierungsenergie könnte messtechnisch dadurch zustande kommen, dass die Probe im BIIT-Fall kälter ist als angenommen. Es läge somit zwischen Messposition des PT100 und der Glasprobe ein Temperaturgradient vor, dessen Größe beim Design des neuen Probenhalters minimiert werden muss. Erst dann und nach Verifizierung der Temperaturmessung des Impedanzspektroskopie-Probenkopfes können Abweichungen in der Aktivierungsenergie sinnvoll in Hinblick auf mögliche physikalische Effekte diskutiert werden.

7.3.2. Anforderungen an den Probenhalter

Der neu zu entwickelnde Hochtemperaturprobenhalter hat somit folgende Anforderungen:

- Sämtliche Materialien müssen, soweit möglich, bis 500-600 °C thermisch stabil und bei der Temperatur immer noch hochvakuumtauglich sein. Auf Verunreinigung der verwendeten Schrauben oder Lote mit Zink oder Cadmium ist zu achten.
- Die zu messende Probe muss unabhängig vom PT100 Widerstandsthermometer austauschbar sein. Im Gegenzug kann ein teurerer PT100 höherer Genauigkeitsklasse, der ggf. sogar geeicht wurde, verwendet werden.
- Die kritischen Isolatoren müssen auch bei diesen hohen Temperaturen einen ausreichend hohen Widerstand aufweisen. Dies bezieht sich insbesondere auf den Isolator zwischen der Detektorelektrode und ihrer mechanischen Verbindung mit dem restlichen Probenhalter. Der effektive Widerstand sollte über 10 GΩ liegen, um bei 1 V Potentialdifferenz maximal einen Fehlstrom von 100 pA zu verursachen. Bei einem kreisrunden Isolator mit 10 mm Radius und 1 mm Dicke entspräche dies einer spezifischen Leitfähigkeit des Isolatormaterials von max. $3 \cdot 10^{-12} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei 500 °C.
- Sämtliche Materialien (Kabel, Kleber) auf dem Pfad von der Probe zum Verstärker müssen eine - im Vergleich zur Probe - sehr hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.
- Um die Probentemperatur möglichst korrekt zu kennen, müssen sämtliche Materialien auf dem Weg von dem PT100 zur Probe sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten besitzen. Dies kann unter anderem auch dadurch erreicht werden, den PT100 so nah wie möglich an der Probe zu positionieren. Es muss dann jedoch besonders darauf geachtet werden, dass durch die räumliche Nähe nun keine Störsignale (z.B. 50 Hz Brummen) vom PT100 in die Detektorplatte einkoppeln.
- Die wesentlichen Probenhalter-Abschnitte Maske, Detektorelektrode und restliche Halterung sollten voneinander und gegenüber der (elektrischen) Apparaturmasse isoliert sein, um sie bei Bedarf auf unterschiedliche Potentiale ungleich 0 V legen zu können. Dies hilft unter anderem auch, Fehler am Aufbau leichter lokalisieren und identifizieren zu können.

- Die Maske sollte mechanisch leicht austauschbar sein, um unterschiedlich große beschossene Flächen A zu ermöglichen. Ihr Abstand gegenüber der Probe bzw. der restlichen Halterung sollte veränderbar sein, um unterschiedliche Probendicken zu ermöglichen. Der Außendurchmesser der Maske muss größer sein als der der darunterliegenden Detektorelektrode, um zu verhindern, dass der Ionenstrahl diese (oder das Signalkabel) direkt trifft.
- Elektrische Verbindungen, bei welchen sich Übergangswiderstände kritisch auswirken (z. B. PT100), sollten gelötet oder geschweißt und nicht nur über einen Quetschkontakt verbunden sein.
- Der Probenhalter sollte möglichst einfach und ohne Unterstützung durch die Fachbereichswerkstätte repariert werden können. Dies ist insbesondere relevant für den Fall, dass die Probenheizung oder der PT100 getauscht werden müssen. Dies soll die Ausfallzeiten der Apparatur minimieren.
- Es muss berücksichtigt werden, dass eine Temperaturänderung um $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Ausdehnung der Bauteile um ca. 0.5% bewirkt.
- Der gesamte Probenhalter sollte klein genug sein, um auch in eine Apparatur mit DN63 Flanschen einbaubar zu sein. Ein kleiner Probenhalter kann aufgrund kleinerer Wärmekapazität außerdem schneller geheizt und gekühlt werden. Gleichzeitig sollten häufig zu wechselnde Bauteile des Halters groß genug sein, um auch für ungeübte Experimentatoren (z. B. Studenten) ausreichend leicht tauschbar zu sein. Der Träger, auf welchen die Probe geklebt wird, sollte kleiner als die alten $3 \times 6\text{ cm}$ Kupferplatten sein, um den Platzbedarf beim Lagern im Exsikkator zu minimieren.

7.3.3. Materialwahl und Umsetzung

In Abb. 7.8 ist der fertige Hochtemperaturprobenhalter gezeigt, welcher inzwischen (2016) in allen drei BIIT-Glasapparaturen der AG-Weitzel verwendet wird. In der dort gezeigten Form kann der Probenhalter bis $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden. Zwischen dem höhenverstellbaren Träger und der Heizungsgussform wurden später noch Keramikperlen eingefügt, um diese elektrisch voneinander zu trennen. Da Probenhalter und Ionenoptik sich nach wie vor auf zwei getrennten Flanschen befinden, ist die Detektorseite mit einer Federung versehen, die ein gerades Aufsetzen der Detektorseite auf das Ende der Optik erlaubt. Im Folgenden soll die Wahl der Materialien erklärt werden und welche

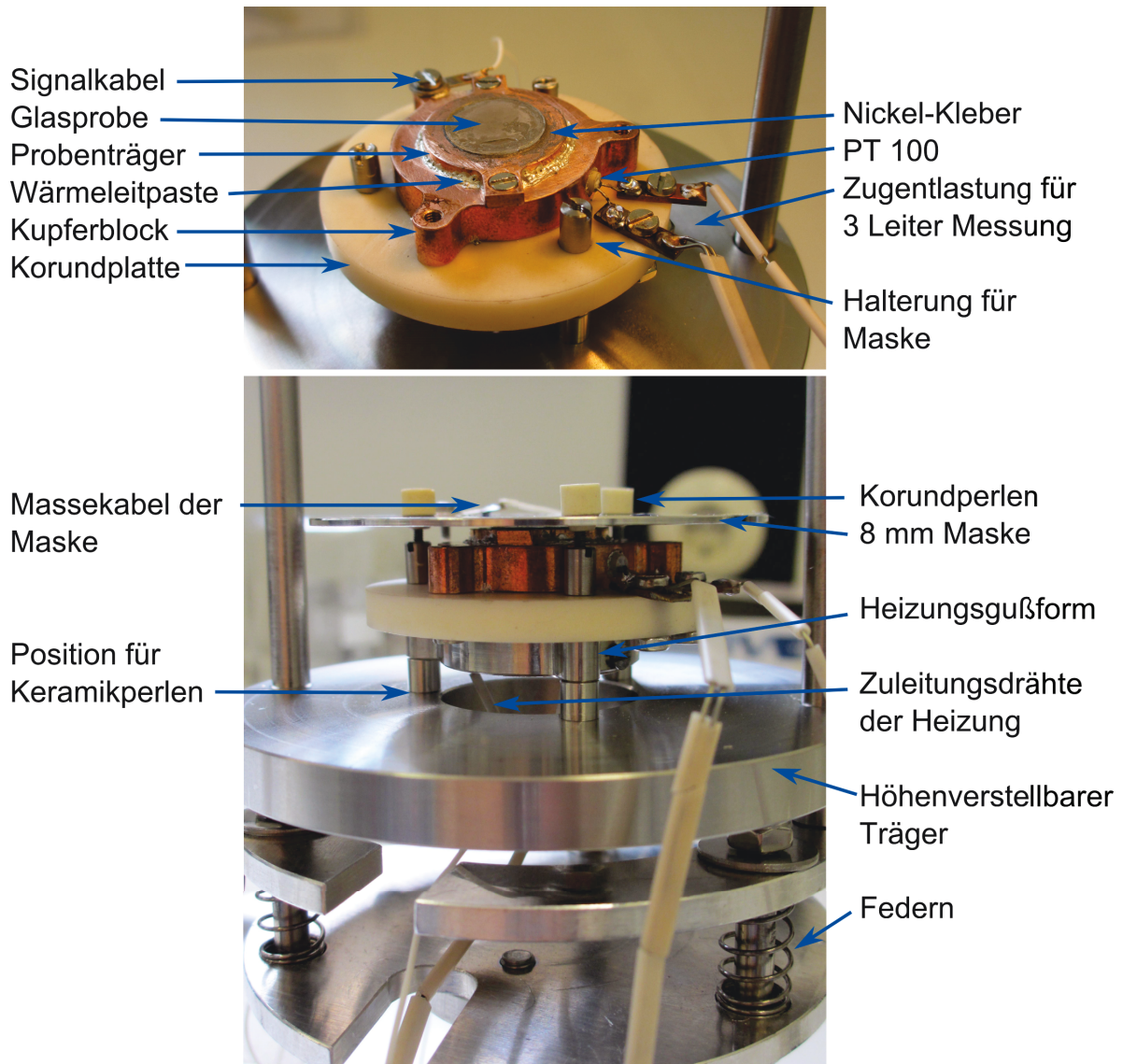


Abbildung 7.8.: Fotos des 2013 entwickelten Hochtemperatur-Probenhalters. Die Verwendung einer Wärmeleitpaste (max. 290 °C) sowie Bleilot (max. 280 °C) zur Kontaktierung von PT100 und Signalkabel (I_{Back}) begrenzt den hier gezeigten Halter auf 260 °C. Durch Tausch beider Materialien (Hochtemperaturkleber; Hartlot/Schweißen) ließe sich das Messfenster auf 540 °C und höher erweitern.

Zu beachten ist, dass sich der PT100 in dem Kupferblock und damit in direkten Kontakt mit der Detektorelektrode befindet. Die Qualität seiner elektrischen Isolierung ist nicht spezifiziert. Ob die gewählten Dicken an Korundisolatoren für Temperaturen weit über 260 °C ausreichen, ist experimentell nicht getestet. Um die Maskenhalterung können hohle Keramiken gestülpt werden, die es erlauben, die Maske so zu montieren, dass sie nicht auf der Probe aufliegt.

Kompromisse gemacht wurden. Auch soll gezeigt werden, mit welchen Änderungen der Probenhalter bis 540 °C und aufwärts betrieben werden kann.

Eine Recherche nach geeigneten Materialien zeigte, dass als Metall Kupfer vorzuziehen ist, da sowohl thermische als auch elektrische Leitfähigkeit sehr hoch sind.^[68] Für unkritische Komponenten kann aufgrund des niedrigeren Preises oder besserer Verarbeitbarkeit Edelstahl oder Aluminium verwendet werden.

Als Isolator wird eine nicht-poröse Keramik gewählt. Aufgrund der elektrischen Anforderungen und Verfügbarkeit fällt die Wahl auf mindestens 99,5% reines Aluminiumoxid (Korund), zum Beispiel Frialit F99.7 oder AL23 von Friatec oder Alsint 99.7 von Haldenwanger ($\sigma_s(500\text{ °C}) \approx 10^{-9} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$).^[106] Die Keramik kann sowohl für den Probenhalter selbst als auch zur Isolation von Kupferleitungen benutzt werden. Dies schränkt selbstverständlich die Flexibilität der Drähte deutlich ein und erhöht das Gewicht des Probenhalters, weswegen auf einen Motor verzichtet wurde. Zu beachten ist, dass die mechanisch einfach zu bearbeitende Macor-Glaskeramik (16% Al_2O_3) bei 500 °C bereits eine Leitfähigkeit von $10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ aufweist und damit ungeeignet ist.^[104] Eine bessere Isolation als mit 99.7% Korund ließe sich durch Saphir ($\sigma_s(500\text{ °C}) \approx 10^{-11} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$) oder Magnesiumoxid erreichen.^[41,70]

Um die Probe zu heizen, wird dasselbe Heizungskonzept wie für den Emitter benutzt. Es wird ein dünner Heizdraht aus Kanthal A (ca. 2-3 Ω und 10 cm Länge) mithilfe von Keramikgussmasse (Kager Ceramacast 646-N) in eine Edelstahlgussform eingegossen. An die Enden des Heizdrahts wird jeweils ein keramikisolierter Kupferdraht angecrimpt. Kanthal A hat gegenüber Molybdän den Vorteil, dass es sich hierbei um eine speziell gemischte Heizleiterlegierung handelt, deren Widerstand sich mit der Temperatur nur minimal ändert (von 100% bei 25 °C auf 106% bei 1000 °C).^[111] Dies vereinfacht das Einstellen der Proben temperatur mittels PID-Regelung (Eurotherm 3216 kombiniert mit Meanwell-Stromquelle 12 V/5 A). Alternativ kann ein Mantelheizleiter verwendet werden (ca. 200-300 Eur). Wichtig ist zu beachten, dass die Heizungsgußform mit der Apparaturmasse verbunden werden muss, um die gepulste Heizspannung abzuschirmen. Anderenfalls ist

Damit die Probe austauschbar ist, wird sie auf einen kleinen Kupferträger geklebt. Hierzu dient ein hochvakuumtauglicher Epoxid-Kleber auf Silberbasis (Polytec EC101, max. 300 °C, spez. Widerstand $< 10^{-3} \Omega\text{cm}$). Dieser Kupferträger muss trennbar mit dem Probenhalter verbunden werden, wobei auf guten elektrischen und thermischen Kontakt geachtet werden muss. Dies erfordert die Verwendung eines schwachen Klebers oder bevorzugt einer leicht entfernbarer, hochvakuumtauglichen Wärmeleitpaste. Recherche und Nachfrage bei Fa. Kager (2013) ergab jedoch, dass es keine Wärmeleit-

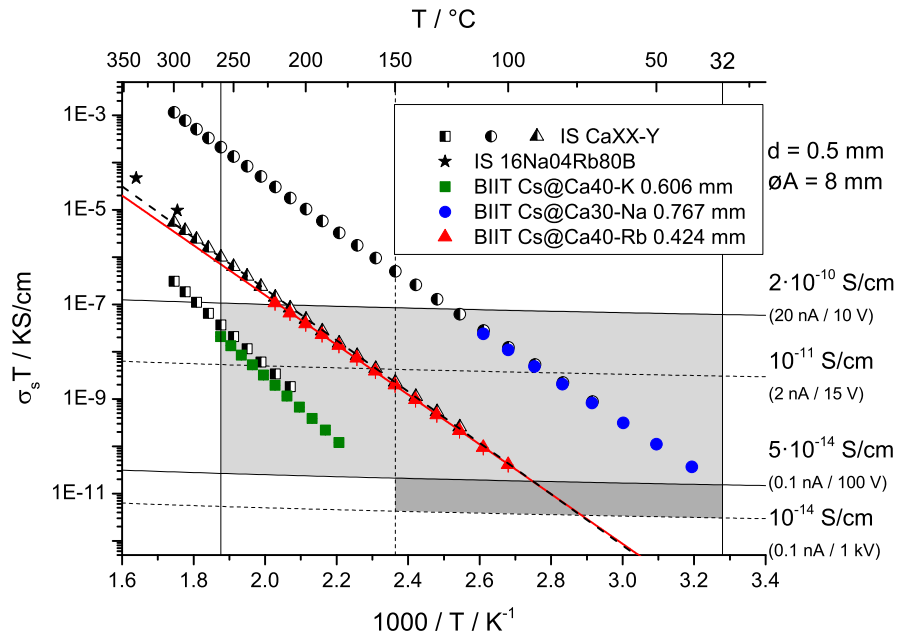


Abbildung 7.9.: BIIT-Messfenster nach Entwicklung des Hochtemperatur-Probenhalters (September 2013). Zusammen mit dem neuen Emittterheizungsdesign sind nun Probertemperaturen von bis zu 260 °C und Leitfähigkeiten bis zu über $2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ zugänglich. Als Sterne sind typische Leitfähigkeiten und Temperaturen für die Boratgläser (z. B. 16Na04Rb80B) eingezeichnet, welche in der Literatur mit Tracer-Diffusion untersucht werden und welche dem späteren Methodenvergleich dienen sollten.

E_{act} für Ca30-Na (Charge 06.02.13): IS: $0.989 \pm 0.006 \text{ eV}$, BIIT $0.957 \pm 0.001 \text{ eV}$ (97%). Für Ca40-Rb (26.11.12): IS: $1.056 \pm 0.003 \text{ eV}$, BIIT: $1.045 \pm 0.004 \text{ eV}$ (99%).

pasten für Temperaturen über 300 °C gibt. Als silberbasierte, sehr gut leitende Wärmeleitpaste fiel die Wahl daher auf Aremco Heat-Away 641-EV (Fa. Kager, max. 290 °C, Dampfdruck bei 200 °C: $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, spez. Widerstand bei RT $< 8 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$).^[103] Als schwach klebende Hochtemperatur-Alternativen wurden PELCO High Performance Nickel und Carbon Paste gekauft, welche im Hochvakuum bis 538 °C bzw. 2000 °C verwendet werden können, allerdings 4-6 h bei 100 °C zum Aushärten erfordern.^[113,114] Da der gesamte Probenwechsel bei Verwendung von Heat-Away nur ca. 30 min erfordert, werden die Pasten in der Praxis nur in Spezialfällen eingesetzt.

Die Positionierung, Kontaktierung und Zugentlastung des PT100 Widerstandsthermometers stellte bei der praktischen Umsetzung die größte Herausforderung dar. Weil die Zuleitungsdrähte des Widerstandsthermometers sehr dünn und empfindlich sind, erfordert es viel Geschick, einen guten Quetschkontakt zu beiden Drähten herzustellen.

len, ohne dass diese abbrechen. Bei einem Quetschkontakt könnte außerdem ein unerwünschter Übergangswiderstand auftreten, der sich effektiv in einer falschen gemessenen Temperatur äußern würde, wurde nach Alternativen gesucht. Um Fehler bei der Widerstandsmessung zu minimieren, wurden Kupferdrähte als Leiter gewählt, welche allerdings mittels elektrischen Punktschweißens nicht zuverlässig an die Zuleitungsdrähte (Nickel?) des PT100 angebracht werden konnten. Als Alternative kam Hartlot auf Silberbasis in Betracht (z. B. Castolin-1812, Schmelzpunkt ca. 600 °C), wobei sich herausstellt, dass dieses häufig Zink oder Cadmium enthält und damit nicht hochvakuumtauglich ist. Da das Lot allerdings nicht in der Arbeitsgruppe hätte verarbeitet werden können und bereits deutlich wurde, dass in der Praxis die Wärmeleitpaste die Maximaltemperatur limitieren würde, fiel wie Wahl auf ein bleireiches Weichlot (Almit KR-28, 8% Sn 92% Pb, Schmelzbereich ca. 280..305 °C).

Wird ein geringer Temperatur-Sicherheitsabstand berücksichtigt, beträgt die maximale sichere Temperatur des Probenhalters 260 °C - limitiert durch das Weichlot (280 °C) und die Wärmeleitpaste (290 °C). Es ergibt sich entsprechend das in Abb. 7.9 gezeigte Messfenster. Wegen der nicht zu hohen Temperatur konnte daher zur Isolation einiger Zuleitungsdrähte auch auf Teflon (oder Kapton) zurückgegriffen werden, anstatt Keramikrohre nutzen zu müssen. Durch Verwendung von Hartlot und Hochtemperatur-Kleber ist das Messfenster auf 540 °C und höher erweiterbar. Es ist jedoch nicht experimentell getestet worden, ob unter diesen Bedingungen die Qualität der Korundisolatoren noch ausreichend ist. Eine Messung des Probenhalter-Widerstands bis 310 °C befindet sich in Abb. 8.11 von Abschnitt 8.6.

Die Anforderung an die Position des PT100 ist, dass an der Messposition möglichst dieselbe Temperatur herrscht wie an der Position der Probe. Auf dem Pfad zwischen PT100 und Probe dürfen daher nur thermisch gut leitende Materialien vorkommen, zum Beispiel Kupfer, die obigen Kleber oder die Wärmeleitpaste. Unnötige thermische Isolatoren sind zu vermeiden - beispielsweise die dicke Korundplatte (elektrischer Isolator zwischen Detektorplatte und restlicher Halterung). Idealerweise befindet sich der PT100 daher neben der Probe oder in einem Kupferblock (Detektorelektrode) unter der Probe.

Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass am PT100 zum Auslesen eine Spannung anliegt. Um Fehlströme zu vermeiden, muss der elektrische Widerstand zwischen PT100 und der Detektorplatte daher sehr hoch sein, während der thermische niedrig ist. Dies muss selbstverständlich auch bei hohen Temperaturen noch gelten. Die Wahl fiel daher auf einen in Korund eingegossenen PT100 (RS Components # 611-

7865, max. 650 °C, Genauigkeitsklasse A¹). Um Austauschbarkeit bei Beschädigung zu ermöglichen, wird für den thermischen Kontakt zwischen PT100 und Kupferblock obige Wärmeleitpaste verwendet. Die Qualität der Keramikisolation des PT100 ist nicht spezifiziert, weswegen nicht bekannt ist, ab welcher Temperatur oberhalb 260 °C sie unzureichend wird. Experimentell lässt sich der Widerstand allerdings leicht bestimmen, indem eine bekannte Potentialdifferenz gegenüber der Detektorelektrode eingestellt wird und der gemessene Strom gegen die angelegte Spannung aufgetragen wird. Dies ist besonders dann einfach und im laufenden Betrieb möglich, falls ein Transimpedanzverstärker genutzt wird, der es erlaubt, die Detektorelektrode auf ein von 0 V verschiedenes Potential zu legen.

7.4. Transimpedanzverstärker mit Spannungsoffset

Wie in der Kapiteleinleitung erklärt, ließe sich das Messfenster um eine Größenordnung zu höheren Leitfähigkeiten erweitern, wenn sich der Potentialunterschied zwischen Probenoberfläche und -rückseite von ca. 10 V auf 1 V verringern ließe. Dadurch wäre eine steilere Strom-Spannungs-Kennlinie messbar (d.h. eine höhere Leitfähigkeit). Eine niedrigere Repellerspannung U_{rep} hat allerdings zur Folge, dass der Ionenstrahl von der verwendeten Ionenoptik schlechter transmittiert wird und damit der effektiv verwendbare Blindstrom des Ionenemitters sinkt. Dieser Verlust verkleinert das Messfenster und gleicht den Gewinn durch die niedrigere Spannung aus.

Im Folgenden wird die Entwicklung eines Transimpedanzverstärkers gezeigt, der es erlaubt, die Detektorelektrode auf ein positives Potential zu legen und so den Potentialgradienten zu verringern, ohne dass die Repellerspannung (und damit Transmission) verändert wird. Anhand einer Messung an einem Calciumphosphatglas wird gezeigt, dass der Ansatz funktioniert, aber nicht ohne technische Fallstricke ist.

7.4.1. Grundlegende Idee

Zu hohen Leitfähigkeiten hin ist das BIIT-Messfenster dadurch begrenzt, dass der Blindstrom des Ionenemitters nicht mehr ausreicht, um die Oberfläche homogen auf das Repellerpotential aufzuladen. Dies bedeutet anders ausgedrückt, dass es einen maximalen Rückseitenstrom gibt, bei welchem die Strom-Spannungs-Kennlinie merklich nicht-linear wird (vgl. Abb. 6.2 auf S. 82). Bei einer gegebenen Repellerspannung wird die Probe mit steigender Temperatur somit irgendwann so leitfähig, dass der beobachtete

¹PT100 Klasse A: $\Delta T = \pm(0.15\text{ °C} + 0.002 \cdot T)$; max. zulässige Abweichung bei 100 °C: 0.35 °C

PT100 Klasse B: $\Delta T = \pm(0.30\text{ °C} + 0.005 \cdot T)$; max. zulässige Abweichung bei 100 °C: 0.8 °C^[108]

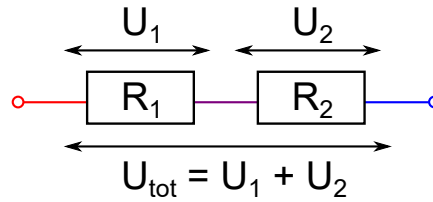


Abbildung 7.10.: Schaltbild eines Spannungsteilers mit dem Gesamtwiderstand $R_{\text{tot}} = R_1 + R_2$. Der Strom $I = R_{\text{tot}}^{-1} U_{\text{tot}}$ fließt durch beide Widerstände (je $U_i = R_i I$). Daraus folgt, dass der prozentuale Spannungsabfall U_i/U_{tot} über den jeweiligen Widerstand R_i dem Verhältnis aus R_i und dem Gesamtwiderstand R_{tot} entspricht: $U_i = (R_i/R_{\text{tot}}) \cdot U_{\text{tot}}$

Strom vom Ohmschen Gesetz abweicht. Im Gespräch mit Masterpraktikant S. Bradler kam 2013 die Idee auf, dass der maximale Rückseitenstrom, der durch die Probe fließt, dadurch begrenzt werden kann, dass ein weiterer bekannter Widerstand zwischen Probe und Verstärker platziert wird. Dadurch würde stets die Bedingung gelten, dass die Oberfläche auf Repellerpotential aufgeladen ist.

Konzeptionell handelt es sich bei dieser Überlegung um einen Spannungsteiler (siehe Abb. 7.10). Der Gesamtwiderstand R_{tot} , über welchen $U_{\text{rep}} = U_{\text{tot}}$ abfällt, entspricht der Summe aus dem Widerstand der Probe $R_{\text{sample}} = R_1$ und dem bekanntem Zusatzwiderstand R_2 . Wie groß der Potentialabfall $U_{\text{sample}} = U_1$ über die Probe ist, lässt sich aus dem Verhältnis der beiden Widerstände berechnen: $U_{\text{sample}} = R_{\text{sample}}/R_{\text{tot}} \cdot U_{\text{rep}}$. Umgekehrt bedeutet dies, dass bei einer Strom-Spannungs-Kennlinie der Zusatzwiderstand vom gemessenen Gesamtwiderstand abgezogen werden könnte, um den Widerstand der Probe zu erhalten.

Weiterführend bewirkt der Zusatzwiderstand R_2 für hohe Probenleitfähigkeiten konzeptionell nichts anderes, als dass die Detektorelektrode auf ein von null abweichendes, positives Potential U_2 gegenüber der Masse gelegt wird. Dieses Potential U_2 hierbei hängt davon ab, wie hoch der Probenwiderstand R_1 und welche Repellerspannung gewählt wurde (siehe oben). Technisch ließe sich ein solches Anlegen einer Spannung auch erreichen, indem eine Batterie/Knopfzelle zwischen Detektor und Verstärker platziert wird.^[6]

Eine alternative technische Umsetzung ergibt sich, wenn man sich die Funktionsweise eines Transimpedanzverstärkers vor Augen führt: Ein negativ rückgekoppelter Operationsverstärker stellt die Spannungsdifferenz zwischen seinen Eingängen U_+ und U_- zu 0 V ein, indem er eine Ausgangsspannung U_{out} ausgibt.^[68] Gleichzeitig ist der Eingang U_- direkt mit der Detektorelektrode verbunden (vgl. Abb. 7.11). In die beiden Eingänge des Operationsverstärkers fließt (idealerweise) kein Strom, sodass sämtlicher Strom

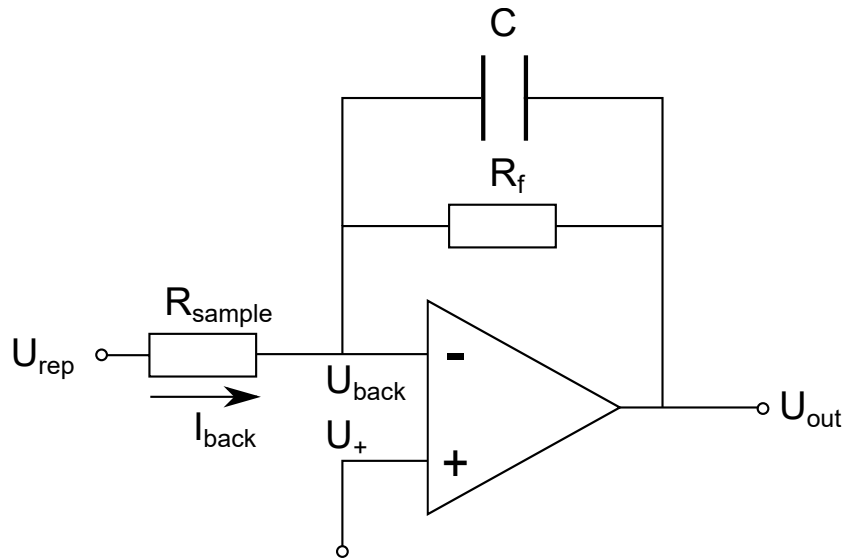


Abbildung 7.11.: Schaltbild eines Transimpedanzverstärkers (TIV) mit angeschlossener Probe und aktivem Tiefpassfilter (RC-Glied). Der Potentialabfall $\Delta U = U_{rep} - U_{back}$ über die Probe erzeugt einen Rückseitenstrom $I_{back} = \Delta U / R_{sample}$, der über den bekannten Rückkopplungswiderstand R_f in eine messbare Spannung $U_{out} = -R_f I_{back}$ umgewandelt wird (siehe Fließtext).

I_{back} über den Rückkopplungswiderstand R_f fließt. Durch Anwendung des Ohmschen Gesetzes ergibt sich die stromabhängige Ausgangsspannung des Transimpedanzverstärker (auch Strom-Spannungs-Wandler) somit zu

$$(U_{out} - U_-) = -R_f I_{back} \quad (7.1)$$

Aufgrund der direkten Verbindung von U_- mit der Detektorelektrode kann diese auf ein positives Potential gelegt werden, indem an U_+ ein positives Potential angelegt wird. Hierdurch ändert sich gleichzeitig auch der Potentialgradient durch die Probe um U_+ , weswegen der Rückseitenstrom I_{back} sinken muss. Wird I_{back} über den Widerstand der Probe R_{sample} ausgedrückt, so ergibt sich

$$U_{out} = -R_f \frac{U_{rep} - U_-}{R_{sample}} + U_- \quad (7.2)$$

Wird nur der stromabhängige vordere Summand betrachtet, indem $U_- = U_+$ vorher messtechnisch abgezogen wird, so zeigt sich, dass die Strom-Spannungs-Kennlinie einfach um $-U_-$ entlang der Spannungsachse verschoben wurde. Diese gezielt eingestellte Offsetspannung U_- wird im Folgenden als Rückseitenpotential U_{back} bezeichnet, um eine Verwechslung mit dem thermodynamisch begründeten Spannungsoffset U_{offset} zu

vermeiden. Die konkrete technische Umsetzung dieser Messidee wurde schließlich von N. Frommknecht der Fachbereichs-Elektronikwerkstatt durchgeführt (Anlagennummer #411).

Für die Messung des Rückseitenstroms wird hierbei ein Transimpedanzverstärker mit einem $10\text{ M}\Omega$ Rückkopplungswiderstand verwendet. Dieser übersetzt somit 1000 nA in 10 V Ausgangsspannung. Hinter dem Transimpedanzverstärker befindet sich ein Differenzverstärker. Dieser zieht die angelegte Offsetspannung U_{back} ab und verstärkt die übriggebliebene Spannung um $\times 1/\times 10/\times 100/\times 1000$. Dies ist nötig, da die Spannung anschließend mit einem NI6009 USB-Modul eingelesen wird. Dieses hat eine Auflösung von 13 Bit über einen Spannungsbereich von $-10..+10\text{ V}$, d.h. eine Auflösung von 2.44 mV . Ohne diese Nachverstärkung ($\times 1$) entspräche dies nur einer Stromauflösung von 0.24 nA und mit maximaler Nachverstärkung ($\times 1000$) 0.24 pA .

Die Offsetspannung wird mittels USB-Modul (0.4 V) angelegt und um den Faktor $\times 2.5$ nachverstärkt, sodass sie sich prinzipiell in einem Bereich von $0..10\text{ V}$ bewegen kann. Es ist zu beachten, dass die Betriebsspannung des Transimpedanzverstärkers ca. 13 V beträgt liegt. Dies begrenzt die maximale Ausgangsspannung, welche sich nach Gl. (7.2) als $U_{out} = U(I_{back}) + U_{back}$ ergibt. Eine hohe Offsetspannung U_{back} limitiert dadurch stark das korrekt messbare Stromfenster. Für diesen konkreten Aufbau sollte daher auf eine Offsetspannung über einem Betrag von 6 V verzichtet werden, um Messartefakte zu vermeiden. Dieser und ein weiterer, wesentlicher technischer Fallstrick sollen im Folgenden mit Messdaten illustriert werden.

7.4.2. Proof of Principle Experiment: Cs@Ca30-Na

Der neue Verstärker wurde zunächst auf seine Funktionalität geprüft und kalibriert. Zur Kalibration des Rückkopplungswiderstands R_f nach Gl. (7.1) wurde ein bekannter Strom in den Verstärker geleitet und die Ausgangsspannung U_{out} gemessen. Dies wurde für alle vier Verstärkungsstufen $\times 1$ bis $\times 1000$ gemacht, um auch zeitgleich die Ausgangsspannung bei abwesendem Eingangsstrom (d.h. $I_{back} = 0$) zu bestimmen. Diese Korrektur des Strom-Nullniveaus ist notwendig, da Operationsverstärker technisch bedingt nicht exakt 0 V ausgeben, selbst wenn an beiden Eingängen U_- und U_+ dieselbe Spannung anliegt (engl. *input offset voltage*).^[68] Da dieser Spannungsfehler des ersten Verstärkers anschließend durch den Differenzverstärker noch verstärkt und um dessen eigenen Fehler ergänzt wird, muss diese Korrektur für alle Verstärkungsstufen getrennt durchgeführt werden. Anschließend wurde das Rückseitenpotential U_{back} kalibriert, indem die angesteuerte Spannung mittels Digitalmultimeter (Keithley 196 System DMM) geprüft und korrigiert wurde.

Die Messwerte des neuen Transimpedanzverstärkers (TIV) mit Offset (Anlage #411) wurden anschließend geprüft, indem sie mit denen des alten 6-Kanal-TIV mit je 3 Verstärkungsstufen (Anlage #347) verglichen werden. Hierzu wurde ein Ca30-Na Glas verwendet und mit Cs^+ beschossen. Für das Glas wurde zunächst mit dem alten TIV eine Arrhenius-Messung zwischen 40 °C und 110 °C durchgeführt. Die Repellerspannung betrug 10 V bis 100 V in 10 V-Schritten. Anschließend wurde auf den neuen Verstärker gewechselt, ohne dabei die Messapparatur zu öffnen oder Messparameter zu ändern. Es wurden dieselben Repeller- und Fokusspannungen wie für die erste Messung verwendet, allerdings wurden für jede Repellerspannung nacheinander fünf verschiedene positive Werte als Rückseitenpotential U_{back} angelegt: 0/1/2/4/8 V. Anschließend wurde die nächste Repellerspannung angesteuert. Diese nun fünfmal so lange Spannungsrampe wurde für jede Temperatur gemessen, sodass fünf weitere Arrhenius-Auftragungen entstanden. Die Modifikation des Glases aufgrund der Messung wird als vernachlässigbar für die Verifikation angenommen.

Der erhaltene Datensatz erlaubt nun Analysen zu folgenden Fragen:

1. Wie groß ist die Abweichung zwischen den beiden Verstärkern, wenn die Repellerspannung bei geerdeter Rückseitenelektrode ($U_{back} = 0 \text{ V}$) variiert wird?
2. Wie unterscheiden sich die Messwerte einer Repellerspannungsrampe, wenn das Rückseitenpotential unterschiedliche Werte beträgt (beispielsweise 0 V und 4 V)? Eignet sich das Anlegen eines Rückseitenpotentials somit, um Transmissionsprobleme der Optik zu umgehen?
3. Liefert eine Rampe des Rückseitenpotentials U_{back} bei konstanter Repellerspannung U_{rep} dasselbe Ergebnis wie der umgekehrte Fall (Punkt 1)?

In Abb. 7.12 ist der Vergleich zwischen den beiden Verstärkern zu sehen. Die Abweichung zwischen beiden Messungen ist allerdings so gering, dass die Darstellungsart gewechselt werden muss. Die Ursache für das Abknicken der Arrhenius-Messung bei hohen Temperaturen (hohle Symbole) ist dem Umstand geschuldet, dass dort der lineare Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie verlassen wurde (Sättigung, siehe Abschnitt 6.1.1).

Als alternative Darstellungsart wird in Abb. 7.12 auch das Verhältnis der Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Als Referenzpunkt dient die $U_{Back} = 0 \text{ V}$ -Messung des neuen TIV. Es ist erkennbar, dass die Abweichung zwischen den beiden Verstärkern unter 2% beträgt. Selbiges gilt auch für den Fall, wenn nach Frage #2 die Leitfähigkeit bei $U_{Back} = 4 \text{ V}$ mit der bei 0 V verglichen wird. Im ersten Falle liegt

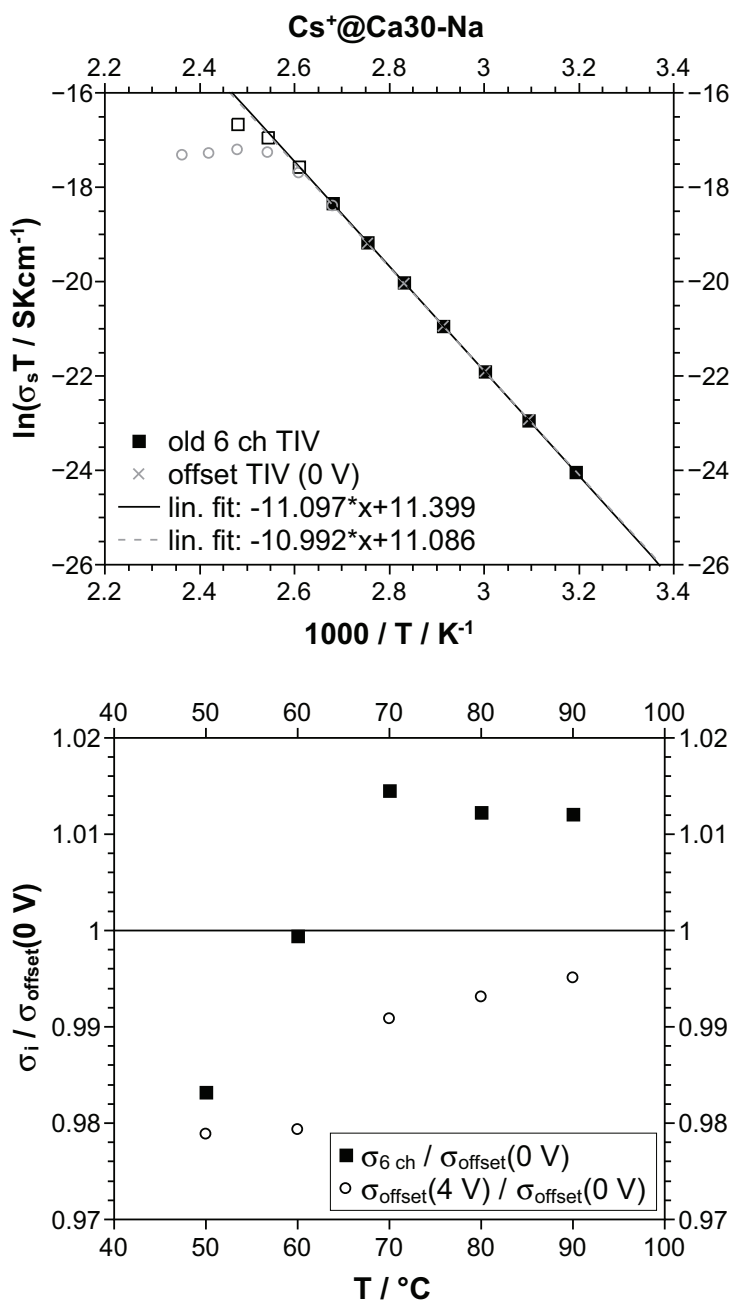


Abbildung 7.12.: Messung Cs⁺@Ca30-Na mit dem alten 6-Kanal-Transimpedanz im Vergleich zum TIV mit Spannungsoffset ($U_{\text{back}} = 0 \text{ V}$). Der Unterschied zwischen beiden Messungen ist wie erhofft minimal (unter 2%), weswegen im unteren Bild das Verhältnis der Leitfähigkeiten aufgetragen ist.

zwischen den gemessenen Leitfähigkeiten eine mehr als 10 h lange Arrhenius-Messung und damit Modifikation des Glases. Im zweiten Falle benötigt die gesamte Spannungsvariation bei einer Temperatur - d.h. die komplette Spanne an Repellerspannungen mit kurzen Spannungsrampen in U_{back} - nur 2 h. Die verglichenen Messkurven liegen daher zeitlich näher aneinander als bei dem ersten Fall, sodass die Modifikation der Probe schwächer zu Tage treten sollte. Wird die Zeitspanne zwischen den beiden Kurven auf etwa 1 h reduziert, indem nur Repellerspannungen von 30 V bis 60 V betrachtet werden, so sinkt die Abweichung zwischen den beiden Teilkurven auf unter 0.2% bis 0.5%.

Die beiden Verstärker (Frage #1) und zwei Repellerspannungsscans bei unterschiedlichen Rückseitenpotentialen U_{back} (Frage #2) zeigen somit im Rahmen der Messgenauigkeit (insb. Modifikation der Probe) dieselbe Leitfähigkeit. Dies bedeutet, dass Transmissionsprobleme der Ionenoptik bei niedrigen Repellerspannungen dadurch umgangen werden können, dass eine positive Spannung an der Detektorelektrode angelegt wird und die Repellerspannung um denselben Betrag geändert wird. Dies ermöglicht prinzipiell auch das kontrollierte Einstellen sehr kleiner Potentialgefälle über die Probe, da nun die minimale Ausgabespannung des Repellerspannungsnetzteils von 1.7 V umgangen werden kann.

Werden die Strom-Spannungs-Kennlinien für die 0 V- und 4 V-Messreihe verglichen, so fällt bei genauem Betrachten auf, dass die Geraden der 4 V-Messung um ca. 60 pA nach unten verschoben sind (siehe Abb. 7.13). Zu beachten ist, dass diese Verschiebung übrig geblieben ist, nachdem die Spannungsachse bereits um das Rückseitenpotential von 4 V verschoben wurde. Diese Beobachtung ist mit Frage #3 verknüpft: Was passiert, wenn die Repellerspannung konstant gehalten wird und stattdessen das Rückseitenpotential variiert wird? Das Ergebnis ist in Abb. 7.14 zu sehen.

In der Arrhenius-Auftragung tritt eine niedrigere Aktivierungsenergie auf als erwartet. Insbesondere tritt ein zuvor nicht beobachtetes Messartefakt auf: Bei niedrigen Temperaturen (hoher Glaswiderstand) wird eine Leitfähigkeit beobachtet auf, die höher ist als die des Glases. Der gemessene Widerstand bei 50 °C betrug beispielsweise 58 GΩ statt die für das Glas erwarteten 446 GΩ. Es trat somit ein zu U_{back} proportionaler Fehlstrom auf, dessen Ursache gefunden werden musste. Denkbar waren zunächst folgende Quellen:

- Ein Strom zwischen Detektorplatte und Maske, da die Maske auf die Glasoberfläche aufgepresst ist und somit nicht-beschossene Teile des Glases zum gemessenen Strom beitragen können
- Ein Strom zwischen Detektorplatte und PT100

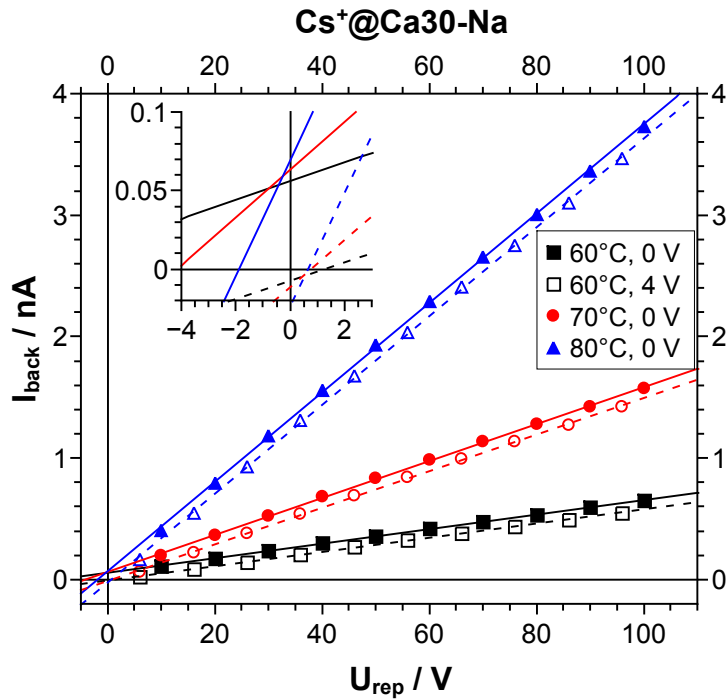


Abbildung 7.13.: Typische Strom-Spannungs-Kennlinien der $U_{\text{back}} = 0 \text{ V}$ und 4 V Messreihe mit dem neuen Verstärker. Die Leitfähigkeiten (Steigung) sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, jedoch sind die Geraden der 4 V -Messung um ca. 60 pA nach unten verschoben.

- Ein Strom zwischen Detektorplatte und geerdetem Probenhalter

Beim Design des Hochtemperaturprobenhalters wurde bereits darauf geachtet, dass die oben genannten kritischen Teile des Probenhalters voneinander und von der Apparaturmasse elektrisch isoliert sind. Dies erlaubte es, die Erdung der obigen Komponenten nach und nach zu entfernen und zu beobachten, ob der Fehlstrom immer noch auftritt. Insbesondere ist diese Fehleranalyse möglich, ohne die Hochvakuumapparatur vorher öffnen zu müssen und dadurch ungewollt Bedingungen zu verändern.

Außerdem wurde eine Arrhenius-Messung durchgeführt, bei welcher der Ionenstrahl blockiert und U_{back} variiert wurde. Hierbei zeigte sich, dass der ca. $60 \text{ G}\Omega$ große Widerstand nach wie vor auftritt und nahezu unabhängig von der Proben temperatur ist. Das Problem konnte damit nicht die Isolation des Hochtemperaturprobenhalters sein. War der Verstärker nicht an die Apparatur angeschlossen, so verschwand der störende Widerstand. Diese zwei Beobachtungen ließen darauf schließen, dass der Fehler an der (kalten) elektrischen Durchführung ins Vakuum liegen musste. Nach Öffnen der Apparatur und Ablöten des Probenhalters trat der Fehler nur noch dann auf, wenn das Kabel des Verstärkers an der Durchführung angeschlossen wurde. Es stellte sich somit

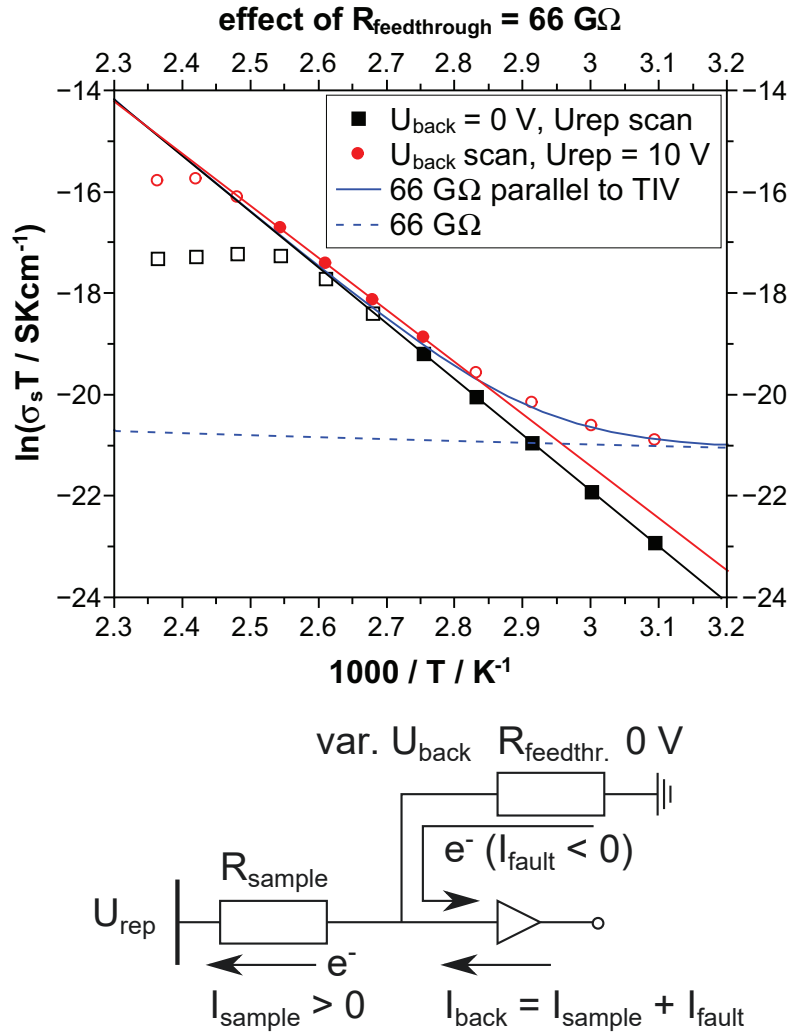


Abbildung 7.14.: Arrheniusplots für einen Repellerspannungsscan ($U_{\text{rep}} = 10..100 \text{ V}$, $U_{\text{back}} = 0 \text{ V}$) und einen Rückseitenpotentialscan ($U_{\text{rep}} = 10 \text{ V}$, $U_{\text{back}} = 0..4 \text{ V}$). Neben der deutlichen Abweichung in der Aktivierungsenergie (Steigung) fällt insbesondere auf, dass die gemessene Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen höher ist als die des Glases. Es muss sich daher um einen Fehlstrom I_{fault} handeln, welcher nur dann auftritt, wenn U_{Back} ungleich 0 V ist. In Blau ist die zu erwartende Messkurve gezeigt, falls ein temperaturunabhängiger $66 \text{ G}\Omega$ -Widerstand parallel zur Probe geschaltet wird: $\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{Glas}}(T) + \frac{1}{66 \text{ G}\Omega}$ (siehe Text).

heraus, dass die Isolation des Signalkabels gegenüber der Apparaturmasse an dieser Position unzureichend war. Dieser Fehler erklärte sowohl den wechselnden Stromoffset in den gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien (Abb. 7.13), als auch die Abweichung in der Arrhenius-Auftragung (Abb. 7.14).

Als Folge dieses Problems wurde der eigentliche Transimpedanzverstärker in die Hochvakuumapparatur verlegt, während der Differenzverstärker, die Betriebsspannungsquelle etc an Luft gelassen werden konnte. Dies hat auch den Vorteil, dass der Rückkopplungswiderstand R_f vor Umwelteinflüssen geschützt ist. Dies hilft insbesondere bei dem Problem, dass sich bei schwankender Luftfeuchtigkeit prinzipiell ein Flüssigkeitsfilm auf den Widerstand legen könnte, welcher diesen effektiv kurzschließt und so seinen Widerstand reduziert. Dies hätte eine schwer identifizierbare, ständig veränderliche Verstärkerkalibration zur Folge und kann gerade für sehr hohe Rückkopplungswiderstände wie beispielsweise $1\text{ G}\Omega$ von Bedeutung sein.

7.4.3. Offene Fragen

Wie in Abb. 7.14 indirekt ersichtlich wurde, lassen sich durch Verwendung niedrigerer Potentialgradienten höhere Leitfähigkeiten messen (rote Kreise). Da das Rückseitenpotential über ein 16-bit USB-Modul mit 0.3 mV Auflösung angesteuert wird, ließen sich theoretisch sehr kleine Potentialgradienten im Bereich von 100 mV einstellen. Dies entspräche im Vergleich zu ca. 10 V einer Erweiterung des Messfensters um bis zu zwei Größenordnungen. Es ist allerdings sicherzustellen und zu zeigen, dass die unter diesen Bedingungen beobachtete Leitfähigkeit frei von Messartefakten wie dem obigen ist. Daher müssen die folgenden (obigen) Experimente mit einem möglichst genau bekannten System wiederholt werden:

- Vergleich U_{rep} -Scan mit und ohne angelegtes U_{back}
- Vergleich U_{rep} -Scan und U_{back} -Scan
- Kleinstmögliche Schritte in U_{rep} bzw. U_{back} , welche die korrekte Leitfähigkeit ergeben

Bei Gläsern hängt die beobachtete Leitfähigkeit allerdings unter anderem davon ab, wie gut bei einer gegebenen Repellerspannung die Oberfläche ausgeleuchtet ist. Es kam daher die Frage auf, ob sich dieser Unsicherheitsfaktor für die Verifikation des Messprinzips umgehen ließe. Der Autor entschied sich daher dazu, ein Modellsystem aus Metallelektrode und einem handelsüblichen, bekannten $3\text{ G}\Omega$ -Widerstand für genauere Untersuchungen zu verwenden. Da sich der elektronische Widerstand in einem

dc-Experiment mit Zweielektrodenaufbau messen lässt, kann dadurch auch weiterführend geprüft werden, ob es zu Abweichungen zwischen BIIT und diesem klassischen Experiment kommt. Die Ergebnisse hierzu werden im folgenden Kapitel besprochen.

8. Untersuchung der BIIT-Methode mittels Modellsystem

8.1. Hintergrund

Wurden Messungen von Impedanzspektroskopie und BIIT an Gläsern derselben Charge verglichen, so fiel tendenziell auf, dass die Aktivierungsenergie, welche mit BIIT beobachtet ist, 3-5% niedriger ist als die, welche mittels Zweielektrodenaufbau ermittelt wird. Auch ist im BIIT Fall häufig die absolute Leitfähigkeit um 20-30% niedriger (vgl. Messfenster Abb. 7.9 auf der Seite 129). Die Ursache hierfür ist noch nicht abschließend geklärt, allerdings konnten im Laufe der Doktorarbeit Fortschritte zur Beantwortung dieser Frage gemacht werden.

Ausgehend von dieser Beobachtung stellte sich die Frage, welche Größen bei Umsetzung des BIIT-Messprinzips unzureichend definiert sind und wie sich diese einzelnen Größen isoliert untersuchen lassen. Bei Verwendung eines Glases als Probe kann eine Abweichung der Leitfähigkeit im Wesentlichen drei Ursachen haben: Entweder ist die angenommene Probentemperatur und damit der Widerstand falsch, die beschossene Fläche unzureichend definiert oder das eingestellte Oberflächenpotential beträgt nur einen (proportionalen) Bruchteil der Repellerspannung. Die Strommessung selbst und das Messen der Glasdicke ($\geq 200\text{ }\mu\text{m}$) mittels Mikrometerschraube werden als vernachlässigbare Fehlerquellen betrachtet.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie sich die drei zuerst genannten Fehlerquellen voneinander trennen lassen, um so zu verifizieren, dass das zugrundeliegende BIIT-Messprinzip bei entsprechender Umsetzung die korrekte Leitfähigkeit σ ergibt. Anschließend soll im Folgekapitel der Schnittpunkt U_{offset} der Leitfähigkeitsgeraden mit der Spannungsachse diskutiert und physikalisch interpretiert werden, was in der Praxis eine Extrapolation auf $I_{back} = 0\text{ nA}$ erfordert.

Ziel dieses Kapitels ist es somit, zunächst als Schwerpunkt die Qualität der Leitfähigkeitsmessung zu untersuchen. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem zur Verfügung gestellten Ionenblindstrom wird diskutiert. In Hinblick auf das BIIT-Messfenster wird geprüft, ob das Anlegen oder Variieren eines Rückseitenpotentials U_{back} zum sel-

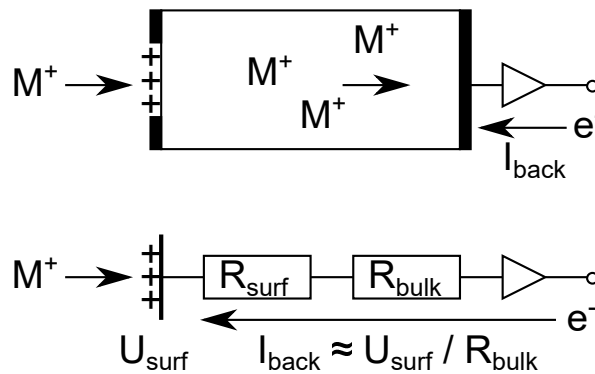


Abbildung 8.1.: Aufladung eines ionenleitenden Glases (oben) und eines elektrischen Äquivalentschaltkreises (unten), dem BIIT-Modellsystem.

ben Ergebnis führt wie die Variation der Repellerspannung und ob Potentialschritte im Bereich von 100 mV ausreichend sind, um die Leitfähigkeit korrekt zu bestimmen.

8.2. Aufbau des Modellsystems

Grundlegende Idee hinter der Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT) ist, dass ein Strahl aus beschleunigten Ladungsträgern (Ionen, Elektronen) eine Oberfläche auf ein kontrolliertes Potential auflädt. Im Falle von BIIT an Gläsern lädt sich somit die Glasoberfläche näherungsweise auf U_{rep} auf. Das Oberflächenpotential fällt linear über den hohen ohmschen Widerstand des Glasvolumens ab, wodurch der messbare Rückseitenstrom bestimmt wird.

Die Dicke der Schicht, in welcher in guter Näherung das Oberflächenpotential herrscht, hängt von ihrer Leitfähigkeit ab. Wäre die „Oberfläche“ eine aufgedampfte Metallschicht auf dem Glas, so wäre der Widerstand des Metallfilms sehr gering gegenüber dem Widerstand des Glases. Da es sich konzeptionell um einen Spannungsteiler handelt, würde somit nur ein vernachlässigbarer Teil des Oberflächenpotentials über den Metallfilm abfallen. Mit über hundert Nanometern Dicke hätte diese „Oberfläche“ nun allerdings bereits makroskopische Abmessungen. Durch die hohe Leitfähigkeit des Films ist vernachlässigbar, wo genau bzw. auf welcher Fläche der Ionenstrahl die „Oberfläche“ trifft: Sämtliche lateralen Potentialunterschiede werden durch den sehr niedrigen Widerstand sofort abgebaut.

Das Glasvolumen wurde bei dieser Überlegung auf seine Funktion als hoher ohmscher Widerstand reduziert und kann daher durch einen solchen ersetzt werden (Abb. 8.1 und Abb. 8.2). Ein zur Glasprobe näherungsweise äquivalenter dc-Schaltkreis wäre somit eine Kombination aus einer Metallelektrode („Oberfläche“) und einem dahinter geschal-

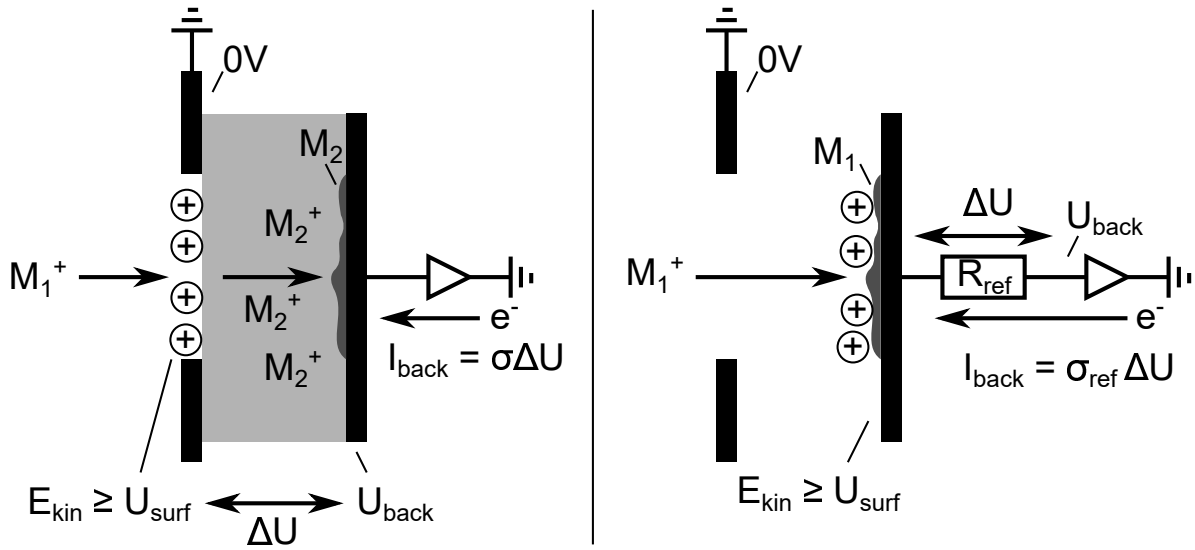


Abbildung 8.2.: Schematischer Vergleich eines klassischen BIIT-Experiments (links) mit dem Modellsystem (rechts).

teten, klassischen ohmschen Widerstand („Volumen“). Dieser Referenzwiderstand R_{ref} ist zeitlich konstant und bestimmt den gemessenen Gesamtwiderstand, sofern durch den Ionenbeschuss kein isolierender Film auf der Metallelektrode entsteht. Der Rückseitenstrom ergibt sich somit über das ohmsche Gesetz:

$$I_{back} = \sigma_{ref}(U_{rep} - U_{back}) \quad (6.2)$$

mit $\sigma_{ref} = \frac{1}{R_{ref}}$.

Dieses Modellsystem erlaubt es damit gezielt experimentell zu prüfen, inwieweit das Aufladen der Oberfläche mittels Ionenstrahl kontrolliert möglich ist. Die Größe der beschossenen Fläche und die Proben temperatur sollten keinen Einfluss haben, da der elektronische Referenzwiderstand R_{ref} nicht mitgeheizt wird. Durch Verbinden der Repellerspannungsquelle mit der Elektrode lässt sich der ohmsche Widerstand in einem Referenzexperiment mit demselben Transimpedanzverstärker bestimmen. Der einzige Unterschied zwischen beiden Messungen wäre dann, ob die Elektrode direkt oder mittels Ionenstrahl aufgeladen wurde. Fehler in der Strommessung I_{back} würden im Vergleich herausfallen. Da der Widerstand R_{ref} bekannt ist, können Unterschiede zwischen den beiden Leitfähigkeitsmessungen auf Unterschiede im Elektrodenpotential zurückgeführt werden.

Was passiert jedoch mit dieser Messung, wenn der Widerstand R_{fault} zwischen Metallelektrode und Probenhalter nicht unendlich hoch ist? Dann wird ein Fehlstrom $I_{fault} = U_{rep}/R_{fault}$ auftreten, da die Elektrode auf einem Potential von ca. U_{rep} und

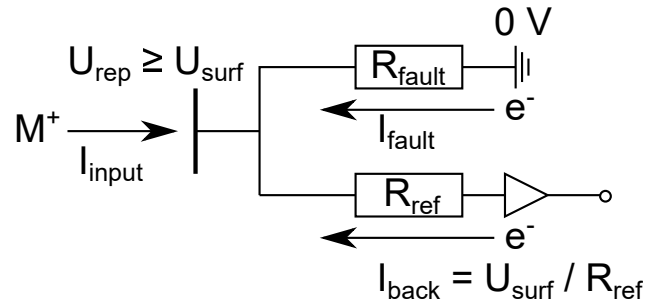


Abbildung 8.3.: Schaltbild des Modellsystems (unten) mit parallel geschaltetem Probenhalterwiderstand R_{fault} (oben). Der auftreffende Ionenstrahl stellt das Oberflächenpotential $U_{surf} \leq U_{rep}$ so ein, dass gilt $I_{input} = I_{fault} + I_{back}$. Solange der Ionenstrahl stark gegenüber dem Fehlstrom ist ($I_{blind} \gg I_{fault}$), wird dieser die Aufladung der Oberfläche und damit die Messung von $I_{back} = U_{surf} / R_{ref}$ nicht stören.

der Probenhalter auf 0 V liegt (siehe Abb. 8.3). An dieser Stelle ist es wichtig, daran zu erinnern, dass die Gleichgewichtsbedingung in BIIT lautet, dass genauso viele Ionen die Oberfläche treffen wie Elektronen zwecks Neutralisation durch den Gesamtwiderstand R_{ges} fließen. Eine Parallelschaltung zweier Widerstände zwischen Elektrode und Apparaturmasse entspricht einem Stromteiler mit

$$R_{ges} = \left(\frac{1}{R_{ref}} + \frac{1}{R_{fault}} \right)^{-1} \quad (8.1)$$

Es wird daher nur ein Teil I_{back} des gesamten Neutralisationsstroms $I_{back} + I_{fault} = I_{input}$ gemessen, der nötig ist, um die Oberfläche auf ihrem Potential zu halten. Aus dem bekannten Referenzwiderstand ergibt sich dadurch aber nach wie vor das real vorliegende Oberflächenpotential. Solange ein Überschuss an Ionen angeboten wird, wird sich daher durch den zusätzlichen Widerstand R_{fault} das Oberflächenpotential nicht verändern.

Hier wird angenommen, dass es sich um einen Strahl monoenergetischer Ionen handelt - was in der Praxis nicht gegeben sein wird. In der Praxis wird sich ein erhöhter Strombedarf dadurch äußern, dass sich der obige Gleichgewichtszustand zu einem niedrigeren Oberflächenpotential verschiebt (siehe Abschnitt 4.1). Um den Einfluss des störenden Widerstands abschätzen zu können, lässt sich mit Gl. (8.1) berechnen, dass die Abweichung zwischen Gesamtwiderstand und Referenzwiderstand 1% für $R_{fault} > 99 \cdot R_{ref}$ und 2% für $R_{fault} > 49 \cdot R_{ref}$ entspricht. Für einen Referenzwiderstand von $3\text{ G}\Omega$ entspricht dies also einem Widerstand von ca. $300\text{ G}\Omega$ bzw. $150\text{ G}\Omega$ zwischen Elektrode und restlichem Probenhalter. Zusammen mit einer Information zur Form der Energie-

verteilung im Ionenstrahl sowie dessen Intensität müsste sich dann der Einfluss auf das Oberflächenpotential bestimmen lassen können. Dieser Effekt tritt im Falle der Referenzmessung mit einer Spannungsquelle nicht auf, da die Spannungsquelle einen Elektronenstrom im mA-Bereich anbietet und damit anders beim Emitter das angelegte Potential hier nicht stromlimitiert ist.

Der Einfluss eines solchen Störwiderstands auf die Strommessung wurde zudem experimentell geprüft, indem in einem Referenzexperiment ein 100 k Ω -Widerstand zwischen Detektorplatte und Apparaturmasse geschaltet wurde. An die Detektorplatte wurde das Repellerspannungsnetzteil angeschlossen und eine Variation der Spannung ergab R_{ref} . Es zeigte sich, dass durch das Einbringen des Störwiderstands R_{fault} ein Fehlstrom von ca. -40 nA detektiert wird, welcher verschwindet, wenn das Rückseitenpotential U_{back} auf +4 mV erhöht wird. Die Existenz des Fehlstroms bedeutet, dass zwischen der Apparaturmasse und dem Bezugspotential U_{back} des Transimpedanzverstärkers eben jene 4 mV an Potentialdifferenz herrschen müssen. Der über kurze Zeitskalen konstante und somit eliminierbare Fehlstrom stört somit die Messung von R_{ref} nicht, wenngleich der Schnittpunkt U_{offset} der Kennlinie mit der Spannungsachse durch den Fehlstrom stark verschoben wird.

8.3. BIIT und die Bremsfeld-Methode

Wenn der Ionenstrahl in der Praxis nicht monoenergetisch mit $E_{kin} = eU_{rep}$ ist, wie breit ist dann die Energieverteilung und wie groß wird hierdurch die Ungenauigkeit im Oberflächenpotential? Dies erfordert eine Messung der Energieverteilung beispielsweise mittels Bremsfeld-Methode (engl: *retarding field*). Hierbei wird an einem Netz auf dem Weg zu einer Detektorplatte oder an der Platte selbst ein abstoßendes (positives) Potential U_{RF} angelegt. Nur Ionen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} \geq eU_{RF}$ können passierend und dann detektiert werden. Der detektierte Strom entspricht der Summe aller Ionen, welche schneller als eU_{RF} sind (siehe auch Abschnitt 3.5).

Bei einer Bremsfeldmessung wird somit ein bekanntes, bremsendes Potential angelegt und es werden alle Ionen detektiert, die schneller sind. Dies ist konzeptionell verwandt mit dem grundlegenden BIIT-Messprinzip: Hier wird das bremsende Oberflächenpotential vom Ionenstrahl selbst erzeugt und nach wie vor nur die Menge an Ionen detektiert, die ausreichend schnell sind. Um wie viele Ionen es sich hierbei genau handelt und wie groß das resultierende Oberflächenpotential ist, hängt davon ab, wie hoch der elektrische Widerstand der beschossenen Probe ist und welche Form die Energieverteilung

hat (vgl. Abbildung 4.2 auf der Seite 46). Auf dieser Basis entwickelte der Autor dieser Arbeit das in Kapitel 4 vorgestellte theoretische Modell für BIIT.

Wird im Falle des Modellsystems der Referenzwiderstand R_{ref} zwischen Detektorelektrode und Transimpedanzverstärker ein- und ausschaltbar gestaltet, ließe sich zwischen BIIT- und Bremsfeldmessung mit derselben Detektorelektrode hin- und herschalten. Insbesondere kann genau der Ionenstrom I_{input} gemessen werden, welcher auf die durch die Maske begrenzte beschossene Fläche trifft. Die Kenntnis der Energieverteilung könnte es dann ermöglichen, die Strom-Spannungs-Kennlinie des Modellsystems und mögliche Abweichungen vom (linearen) Idealverhalten vorhersagen zu können. Auch sollte sich so die Abhängigkeit des Rückseitenstroms von der Stärke des zur Verfügung gestellten Blindstroms ergeben.

Letzteres ist für die Langzeitexperimente an Gläsern von Bedeutung, da es in der Praxis häufig zu Emissionsschwankungen kommt, welche zu Schwankungen des Rückseitenstroms führen. Diese Änderung des Rückseitenstroms aufgrund eines schwankenden Oberflächenpotentials ist überlagert von der Änderung aufgrund der Modifikation des Glases (bzw. dessen Widerstands). Für eine korrekte theoretische Beschreibung der gewonnenen Tiefenprofile sollten Fehler im angenommenen Oberflächenpotential minimiert und soweit möglich quantifiziert werden.

8.4. Bremsfeld-Linsensystem

Im Rahmen der Entwicklung des Hochtemperatur-Probenhalters wurde ein neues modulares Linsensystem zwischen der Ionenoptik und der Probe eingefügt. Als der Probenhalter noch einen Motor besaß, war es möglich, den an der Probe ankommenden Blindstrom des Emitters dadurch zu messen, dass die Probe weg und eine Metallelektrode in den Strahlengang geschoben wurde. Für den starren, motorlosen Hochtemperaturaufbau war es somit nötig, die Leistungsfähigkeit und die Intensitätsschwankungen des Emitters anders zu erfassen. Bereits bei frühen Langzeitexperimenten von P. Menezes wurde 2012 beobachtet, dass der Blindstrom trotz konstanter Heizleistung zeitlich schwankt und dies in der Rückseitenstrom-Zeit-Kurve sichtbar wird (vgl. auch Abschnitt 9.1). Da der Rückseitenstrom sich jedoch auch aufgrund der Modifikation der Probe verändert, wurde es zur Trennung der beiden Effekte nötig, den Blindstrom zeitlich parallel zu messen. Dies wurde praktisch dadurch umgesetzt, dass ein 95% Transmissionsnetz aus Kupfer oder Nickel in den Strahlengang eingebaut wurde.

Da sich zu diesem Zeitpunkt bereits abzeichnete, dass die Energieverteilung der Ionen von Interesse sein könnte, wurde das in Abb. 8.4 gezeigte modulare Linsensystem

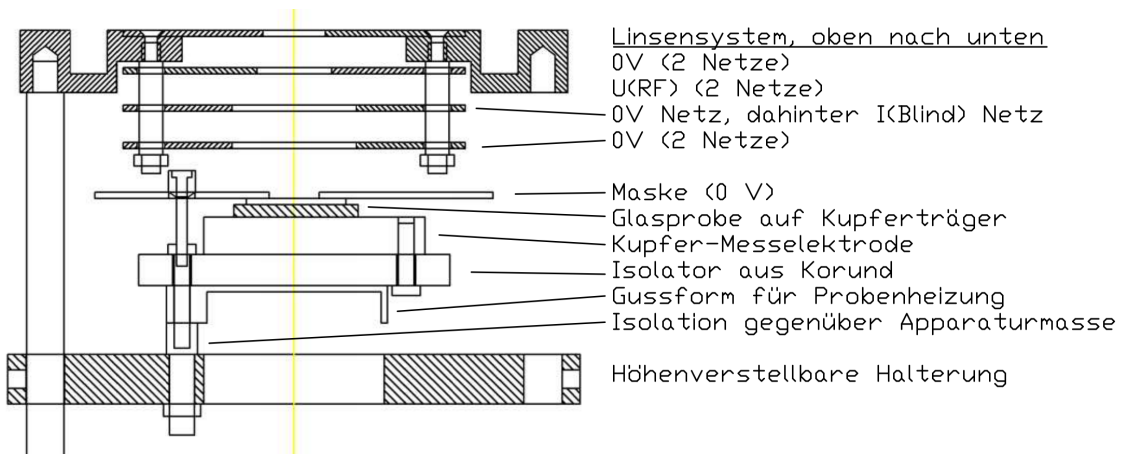


Abbildung 8.4.: Maßstabsgetreue Zeichnung des neuentwickelten Probenhalter. Das Linsensystem befindet sich in der Zeichnung oberhalb des Hochtemperaturprobenhalters. Zeichnung erstellt mit AutoCAD 2011 (Studentenlizenz).

entwickelt. Dieses besteht vorne und hinten aus je mind. einem Netz auf Massepotential (0 V), um einerseits Felddurchgriffe von der Ionenoptik zu unterbinden und andererseits die Feldlinien vor der Probe zu definieren. Zwischen diesen zwei Masse-netzen kann ein weiteres Netz für die Messung des Blindstroms und ein Netz für die Bremsfeld-Energieanalyse (engl. *retarding field energy analysis*) eingebaut werden. Das bremsende Feld wird ähnlich wie die Ionenoptik durch Massenetze gegenüber der Messung des Blindstroms abgeschirmt. Da die Anzahl der Linsen, deren Abstände und deren Durchmesser die Qualität des Energieanalysators und das Auftreten von Messartefakten bestimmen (vgl. [6]), wurde das Stabsystem möglichst flexibel anpassbar gestaltet.

Bereits beim alten Niedertempera-turaufbau existierten an derselben Position zwei geerdete Netze. Das Einbringen von Netzten in den Strahlengang bewirkt ein geometrisches Herauszuschneiden von Teilen des Ionenstrahls. Inwieweit sich dies negativ auf die Definition der beschossenen Fläche auswirkt, muss experimentell geprüft werden. Da bereits aufgeladene Punkte der Oberfläche neuankommende Ionen auch seitlich ablenken könnten, könnten sich kleine Inhomogenitäten dadurch möglicherweise ausgleichen.

8.5. Zielsetzung für das BIIT-Modellsystem

Das Proof of Principle Experiment mit einem Ca30-Na Glas (Abschnitt 7.4.2) zeigte bereits, dass das Anlegen eines Rückseitenpotentials U_{back} ein vielversprechender Ansatz ist. Die schlechte Isolation der Signalkabel-Durchführung begrenzte jedoch die Aussagekraft der Daten. Nach Beseitigung dieser Fehlerquelle soll nun durch die Messung

am BIIT-Modellsystem - bestehend aus Metallelektrode und bekanntem Referenzwiderstand R_{ref} - folgende Fragen beantwortet werden:

1. Ergibt eine BIIT-Messung unter den Idealbedingungen des Modellsystems denselben Widerstand R_{ref} wie eine Messung mittels klassischem Zweielektrodenaufbau? ($U_{back} = 0 \text{ V}$)
2. Wird auch bei angelegtem Rückseitenpotential $U_{back} \neq 0 \text{ V}$ der korrekte Widerstand erhalten, d.h. ließen sich Transmissionsprobleme der Ionenoptik so umgehen?
3. Macht es einen Unterschied, ob der Potentialgradient durch die Probe durch Ändern von Repellerspannung U_{rep} oder Rückseitenpotential U_{back} variiert wird?
4. Was sind die kleinstmöglichen Schritte in U_{rep} bzw. U_{back} oder genauer was ist der kleinstmögliche Potentialgradient, welcher noch die korrekte Leitfähigkeit ergibt? Wie wirkt sich dies quantitativ auf das Messfenster aus?
5. Wie ändert sich der gemessene Rückseitenstrom I_{back} mit dem Blindstrom des Emitters bzw. dessen Heizleistung $P_{emitter}$? Ab welchem Blindstrom wird die Leitfähigkeit nicht mehr korrekt erhalten?
6. Wie breit ist die Energieverteilung des Ionenstrahls?
7. Lassen sich Abweichungen von der idealen, linearen Strom-Spannungs-Kurve durch Messen der Energieverteilung quantitativ vorhersagen?
8. Lässt sich die Abhängigkeit des Rückseitenstroms vom Blindstrom quantitativ vorhersagen?

Der Schwerpunkt soll in diesem Kapitel auf Leitfähigkeitsmessungen liegen. Eine genauere Diskussion des Spannungsoffsets in den BIIT-Messkurven erfolgt im Folgekapitel 9. Dort soll unter anderem diskutiert werden, ob die Ionen möglicherweise nicht mit einer kinetischen Energie von $e \cdot U_{rep}$ auftreffen, sondern durch einen zusätzlichen additiven Beitrag langsamer (z. B. Austrittsarbeit des Emitters) oder schneller (z. B. Heizspannung des Emitters) sind. Als additiver Beitrag wirkt sich dies jedoch nicht auf die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie - d.h. die Leitfähigkeit - aus.

8.6. Leitfähigkeitsmessungen am Modellsystem

Für die praktische Umsetzung des Modellsystems wird in Abb. 8.4 die Glasprobe (ca. 500 μm) weggelassen und durch Abstandskeramiken dafür gesorgt, dass die Maske dabei ungefähr an derselben Position bleibt - d.h. ca. 3 mm vor dem 2 mm dicken Kupferträger (vgl. Abb. 8.2). Die Geometrie ist somit ähnlich der, die auch bei Verwendung einer Glasprobe auftritt. Die geerdete Edelstahlmaske hatte einen Lochdurchmesser von 6.1 mm. Zwischen Kupferelektrode und hochlegbarem Transimpedanzverstärker befindet sich ein elektronischer Widerstand (ca. 3 G Ω , Vishay Draloric HGR0939^[115] 1.75 W 5000 V), welcher mit einem hochisolierten Relais (elektrischen Schalter, z. B. Meder MRE12-1A79, $R_{\text{insul.}} > 1 \text{ T}\Omega$) überbrückt und somit kurzgeschlossen werden kann.

8.6.1. Klassische Bestimmung des Referenzwiderstands

Zum Ausmessen des Referenzwiderstands wurde die Detektorelektrode entweder mit dem Repellerspannungsnetzteil verbunden und U_{rep} variiert oder mit der Apparaturmasse verbunden und U_{back} geändert. Um auszuschließen, dass Luftfeuchtigkeit bzw. genauer ein Wasserfilm auf dem Referenzwiderstand oder dem Rückkopplungswiderstand des Transimpedanzverstärkers die Messung verfälscht, wurde die Messung bei Raumtemperatur im Hochvakuum durchgeführt. Das Ergebnis an Luft ist identisch.

In Abb. 8.5 ist die erhaltene Strom-Spannung-Kennlinie für die U_{rep} -Variation gezeigt. Es handelt sich praktisch um eine Ursprungsgerade mit nur etwa 20 pA Stromachsenabschnitt. Wird die lineare Anpassung über unterschiedliche Spannungsbereiche (2..10 V, 2..50 V, 10..50 V) durchgeführt, so werden Widerstände zwischen 3.1095 G Ω und 3.1314 G Ω erhalten - ein Unterschied von 0.7 %.

Die Ursache hierfür ist eine Nichtlinearität des Spannungsnetzteils bei Spannungen unter 10 V. Das Residuum der linearen Anpassung und der relative Fehler in U_{rep} sind in Abb. 8.6 zu finden. Wird die angelegte Spannung U_{output} mit Hilfe eines BNC-T-Stücks abgegriffen, gemessen und gegen diese aufgetragen, so liegen die linearen Anpassungen aller Bereiche übereinander und weisen bis auf 0.02% dieselbe Steigung auf: $R_{\text{ref}} = 3.1124 \text{ G}\Omega$ ($\sigma_{\text{ref}} = 0.32130 \text{ nS}$). Auch verbessert sich die Linearität (bzw. das Residuum) der Kennlinie merklich. Dieser Wert wird im Folgenden als der wahre Widerstand R_{ref} angenommen. Wird das Rückseitenpotential U_{back} variiert, so ergibt sich ein Widerstand von $R_{\text{ref}}^{\text{back}} = 3.1052 \text{ G}\Omega$, welcher nur 0.2% niedriger ist und zeigt, dass beide Ansätze experimentell bis auf unter ein halbes Prozent dieselbe Leitfähigkeit ergeben müssen.

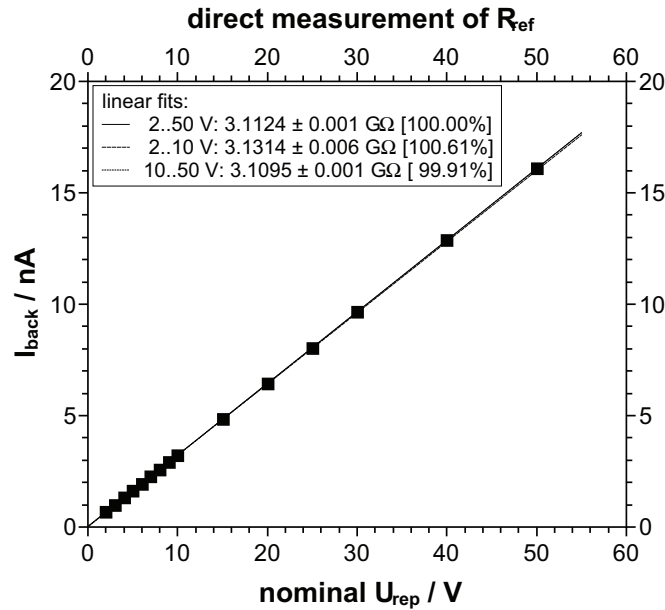


Abbildung 8.5.: Messung des Referenzwiderstands, bei der die Repellerspannungsquelle direkt an die Detektorplatte angeschlossen wurde. Wird über unterschiedliche Kurvenbereiche linear angepasst, so ergeben sich um ca. 0.5% unterschiedliche Leitfähigkeiten. Dieser Unterschied verschwindet vollständig, wenn gegen die tatsächlich ausgegebene Spannung U_{output} aufgetragen wird.

8.6.2. BIIT-Messung des Referenzwiderstands

Nach der Referenzmessung wurde der Verbindungsdraht zwischen Repellerspannungsquelle und Detektorplatte entfernt und die Messapparatur wieder verschlossen. Ein Kaliumionenemitter (Zö120) wurde mit ca. 57 W Heizleistung (6.1 A, 9.4 V) auf etwa 840 °C und der Probenhalter auf 100 °C erhitzt. Als „Probe“ diente eine kleine Kupferplatte, die direkt auf den Kupferblock (Detektorelektrode) aufgeschraubt wurde.

Wird die Kupferplatte nun mit Hilfe des Ionenstrahls aufgeladen, so ergibt sich die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abb. 8.7. Es fällt sofort auf, dass es sich nicht um eine Ursprungsgerade handelt, sondern ein Spannungsoffset von 1.6 V auftritt - dies wäre zum Beispiel der Fall, wenn die kinetische Energie der Ionen um 1.6 eV niedriger wäre. Der beobachtete Widerstand R_{BIIT} im Intervall 10..50 V stimmt mit $(3.1042 \pm 0.003) \text{ G}\Omega$ auf 0.3% perfekt mit $R_{ref} = 3.1124 \text{ G}\Omega$ überein. Ist die Inhomogenität des Ionenbeschusses vernachlässigbar (Modellsystem) und wird ein ausreichend hoher Ionenstrom angeboten, so ist die Abweichung zwischen BIIT und einem Zweielektroden-Experiment daher deutlich unter einem Prozent.

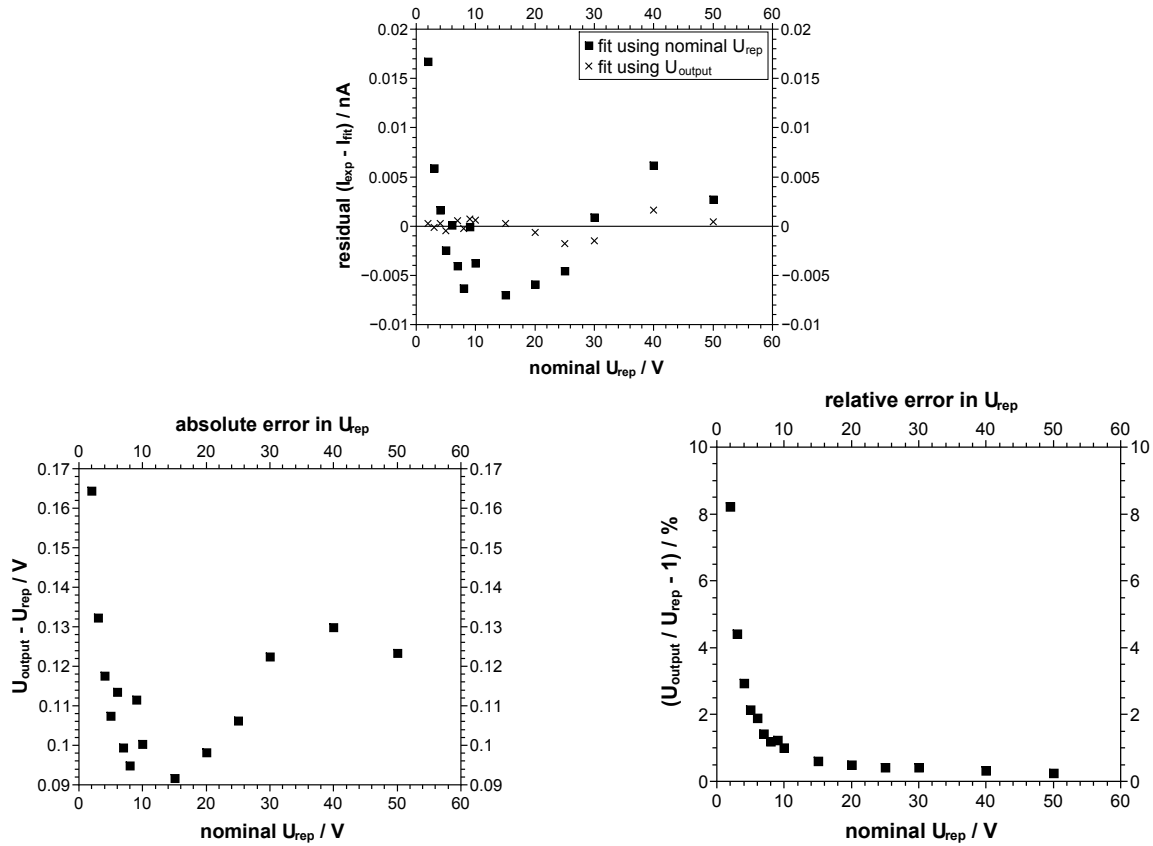


Abbildung 8.6.: Residuum $r = y_{exp} - y_{fit}$ der linearen Anpassung in Abb. 8.5, sowie die absolute und die relative Abweichung der tatsächlich ausgegebenen Repellerspannung U_{output} im Vergleich zur nominellen U_{rep} .

Was ist jedoch ein „ausreichend hoher Ionenstrom“? Wird der Referenzwiderstand durch das Relais kurzgeschlossen, so werden alle Ionen detektiert, die auf die Kupferplatte treffen können. Diese Blindströme I_{input} sind als Kreuze in Abb. 8.7 gezeigt und um einen Faktor 17 bis 60 höher als die Zahl an Ionen, die zur Aufladung nötig sind und daher als Rückseitenstrom I_{back} detektiert werden. In der Praxis stehen derart hohe Ionenströme von über 600 nA für die gewünschte Spezies jedoch selten zur Verfügung. Das Modellsystem erlaubt es durch die Wegschaltbarkeit des Widerstands daher, diese Frage nach „genug auftreffendem Ionenstrom I_{input} “ genauer zu untersuchen, ohne auf Transmissionsnetze zur Blindstrommessung und Strahlgeometrieannahmen zurückgreifen zu müssen.

Wird die Heizleistung des Ionenemitters von 57 W auf 46 W reduziert, so zeigt sich, dass die beobachtete Leitfähigkeit etwa 1% niedriger ist und bei 40 W sogar um 14% gesunken ist (siehe Tab. 8.1). Ist wie bei 40 W der angebotene Ionenstrom nur geringfügig höher (13%) als der benötigte, so kommt es trotz einer linearen Kennlinie zu

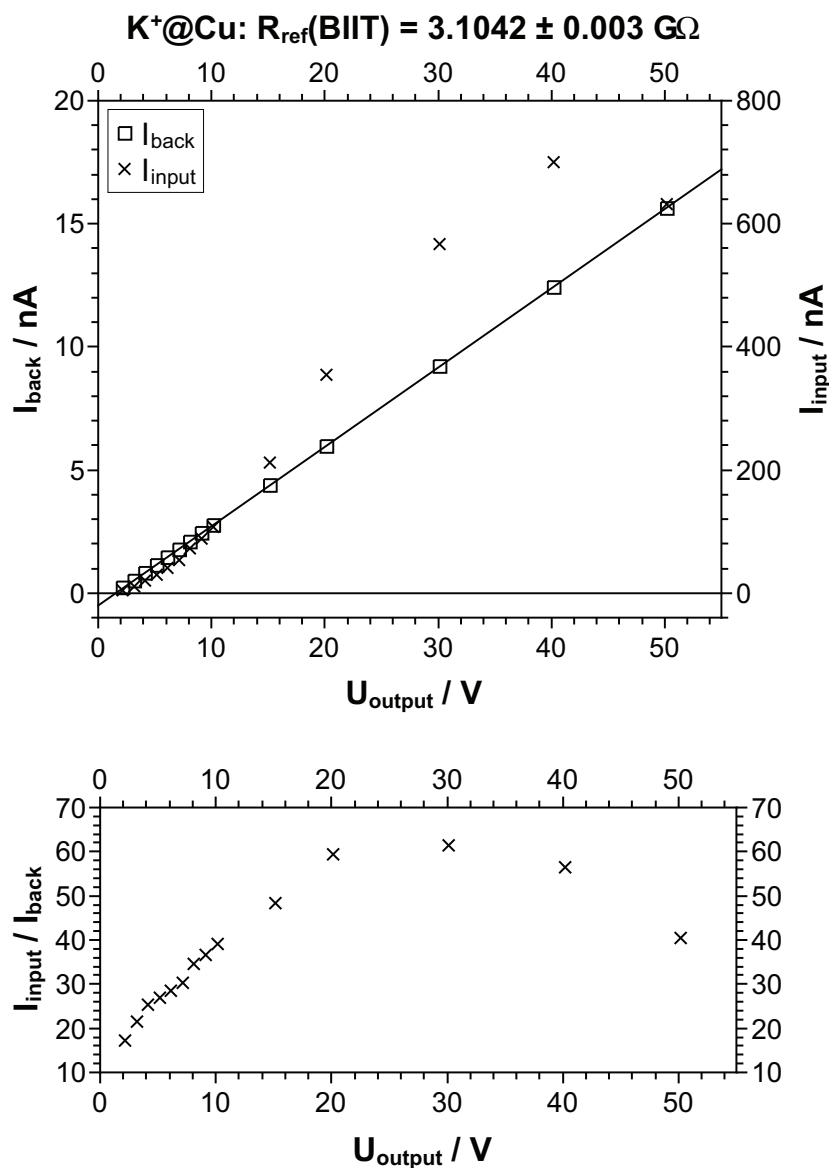


Abbildung 8.7.: BIIT-Messung des Referenzwiderstands (Quadrate) und die bei der Messung auf die Elektrode treffenden Ionenblindströme I_{input} (Kreuze). Es handelt sich anders als im Referenzexperiment nicht um eine Ursprungsgerade ($U_{\text{offset}} = 1.57 \text{ V}$), doch die Steigung im Intervall 10..50 V ist auf 0.3% identisch zu R_{ref} .

Tabelle 8.1.: Abhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit σ von der Heizleistung des Emitters P_{heat} . Der maximal gemessene Rückseitenstrom bei 40 V beträgt $I_{back}(40\text{ V}) = 12.4\text{ nA}$. Die angegebene Fehlerspanne ist die Unsicherheit in der linearen Anpassung.

P_{heat} / W	$T_{emitter} / ^\circ\text{C}$	$I_{input}(40\text{ V}) / \text{nA}$	σ / nS	$\frac{\sigma}{\sigma_{ref}} - 1 / \%$
57.2	838	700	0.32178 ± 0.0004	+0.15
53.1	846	310	0.32133 ± 0.0004	+0.01
46.1	815	96	0.31805 ± 0.0005	-1.0
40.4	750	14	0.27649 ± 0.004	-14

einer starken Abweichung vom Referenzwert der Leitfähigkeit. Aufgrund dieser ersten Ergebnisse wird das Phänomen später in Abschnitt 8.7 genauer untersucht.

In Hinblick auf die Linearität der gemessenen BIIT Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt sich, dass die Kennlinie etwas weniger linear ist als bei der Zweielektrodenmessung (Abb. 8.8) - selbst dann wenn U_{output} als Spannungsachse verwendet wird: Bei sehr niedrigen Spannungen von 2..4 V liegen die Messpunkte oberhalb der Ausgleichsgeraden und zwischen 4 V und 10 V unterhalb. Ursache hierfür könnte die Breite der Energieverteilung der Ionen sein: Bei niedrigen Repellerspannungen werden nur wenige, schnelle Ionen zum Aufladen der Oberfläche benötigt. Eine höhere Repellerspannung bedeutet ein höheres Oberflächenpotential und damit auch einen höheren Rückseitenstrom. Damit so viele Ionen fließen können, müssen nun auch langsamere Ionen zum Aufladen der Oberfläche beitragen und das Oberflächenpotential so weit sinken, dass diese die Oberfläche überhaupt erreichen können. Der Effekt wird sich im Bereich von 200..500 mV bewegen und wird damit für Repellerspannungen über 10 V zunehmend vernachlässigbar (vgl. Abschnitt 4.1). Aus dieser Beobachtung folgt, dass es zur Vergleichbarkeit nötig ist, dieselben Spannungsbereiche (z. B. 10..50 V) bei allen folgenden Messreihen zu betrachten.

Bei einem vermeintlich identischen Experiment mit dem Modellsystem 2 Jahre vorher kam es, wie in Abb. 8.9 zu sehen, auch zu einer noch ausgeprägteren Abweichung von der Linearität bei Repellerspannungen unter 10 V kommen. Die Ursache für diese Abweichung konnte nicht identifiziert werden.

Theoretisch liefert das Überwinden einer Potentialbarriere eine exponentielle Abhängigkeit von der Spannung (Butler-Volmer-Gleichung, Richardson-Dushman-Gleichung, Schottky-Diode etc), welche durch den in Reihe geschalteten $3\text{ G}\Omega$ verkippt ist (vgl. Abb. 4.4 auf der Seite 4.4). Der gemessene Strom fließt durch beide 'Bauteile' und das Verhältnis der Spannungen, welche über den ohmschen Widerstand und das exponentiell-

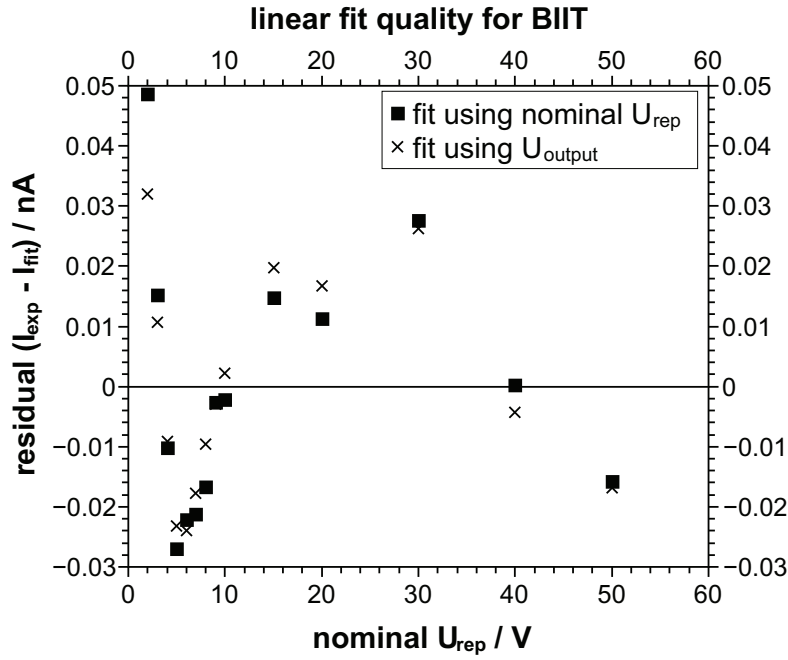


Abbildung 8.8.: Residuum $I_{exp} - I_{fit}$ der linearen Anpassung an die BIIT-Messdaten (Abb. 8.7), je nachdem ob als Spannungsachse U_{rep} oder U_{output} verwendet wird.

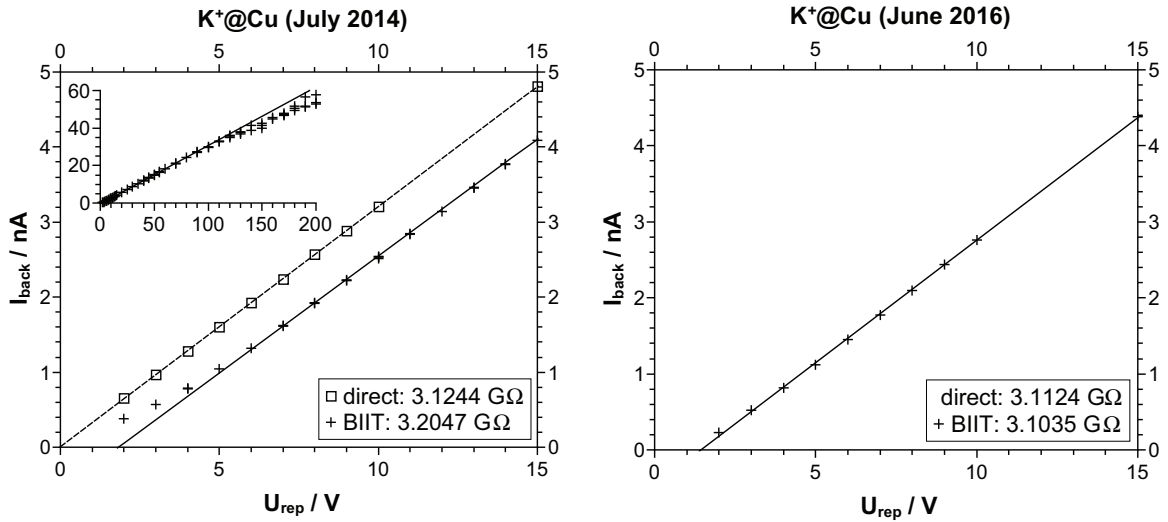


Abbildung 8.9.: Messkurve eines formell nahezu identischen Experiments $K^+@Cu$ (selber Emitter, selbe Maske, selber Widerstand) bei ca. 40 W Heizleistung, bloß zwei Jahre vorher. Die Ursache für die hier auftretende deutliche Nichtlinearität für $U_{rep} < 6$ V ist nicht bekannt. Links die Daten von 2014, rechts die Daten von 2016 (d.h. dieselben wie in Abb. 8.7).

antwortende Bauteil abfällt, hängt von der Spannung ab (Spannungsteiler). Für hohe Spannungen fällt eine nahezu konstante Spannung über das exponentielle Bauteil ab, sodass dann ausschließlich der lineare ohmsche Widerstand beobachtet wird.

8.6.3. Anlegen eines konstanten Rückseitenpotentials

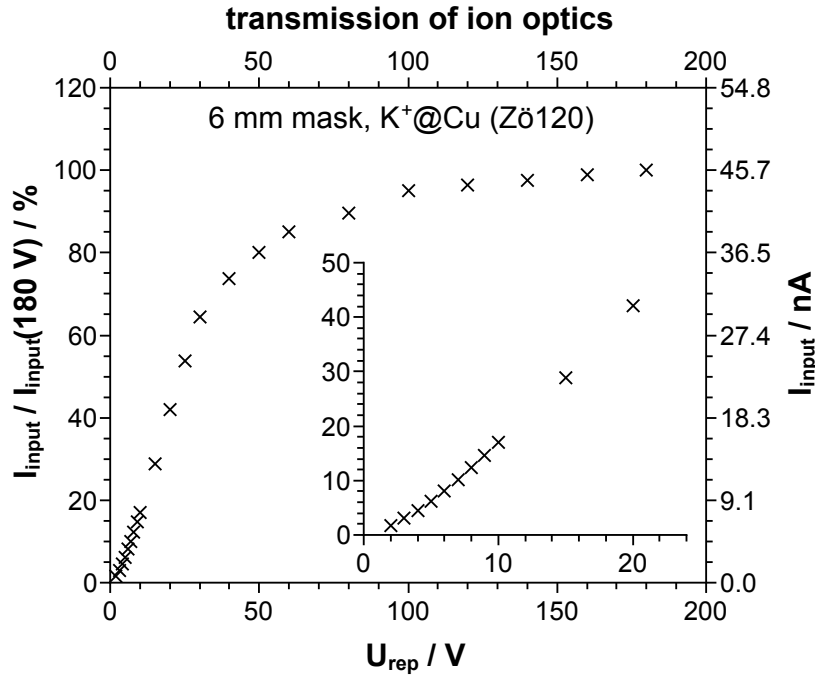


Abbildung 8.10.: Relative Transmission der verwendeten Ionenoptik bei -2 kV/cm abziehendem Feld vor dem Emitter ($I_{input}(180 \text{ V}) = 46 \text{ nA}$). Die Fokusspannungen an den Linsen L2 und L5 wurden so gewählt, dass möglichst viele Ionen die Detektorplatte erreichen. Zur Messung von I_{input} wurde der $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand mittels Relais kurzgeschlossen.

Um möglichst hohe Leitfähigkeiten messen zu können, sollte der Potentialunterschied über die Probe möglichst klein gewählt werden. Mit sinkender Repellerspannung sinkt aber auch die Transmission der verwendeten Ionenoptik (siehe Abb. 8.10): Im Vergleich zu hohen Repellerspannungen erreichen bei 10 V nur noch etwa 17% des Ionenstroms die Probe und bei 2 V 1.7% . Eine Verschiebung des Problems um 6 V auf $U_{rep} = 16 \text{ V}$ (29%) bzw. 8 V (6%) bedeutet einen Faktor 2 bis 4 mehr an Ionenstrom, der die Probe trifft. Wird die Detektorelektrode dann auf ein erhöhtes Potential $U_{back} = +6 \text{ V}$ gelegt, so ist das Potentialgefälle über die Probe gleich dem vorigen Fall mit einer geerdeter Elektrode. Durch diesen Handgriff lassen sich somit Transmissionsprobleme der Optik um einen Faktor 2 bis 4 minimieren und das Messfenster entsprechend erhöhen.

Tabelle 8.2.: Gemessenen Leitfähigkeit σ des BIIT-Modellsystems, wenn das Rückseitenpotential U_{back} sich von 0 V unterscheidet und die Repellerspannung U_{rep} variiert wird ($\Delta U_{rep} = 10 \text{ V}$, $P_{heat} = 56 \text{ W}$, $T_{sample} = 30^\circ\text{C}$, $d_{mask} = 6.1 \text{ mm}$). Die angegebene Fehlerspanne ist die Unsicherheit in der linearen Anpassung. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden alle mit denselben Fokusspannungen und in unterer chronologischer Abfolge gemessen.

U_{rep} / V	U_{back} / V	σ / nS	$\frac{\sigma}{\sigma_{ref}} - 1 / \%$	U_{offset} / V
10 \rightarrow 50	+0	0.32016 ± 0.0004	-0.4	1.746
10 \rightarrow 50	+3	0.31926 ± 0.0004	-0.6	1.587
10 \rightarrow 50	+6	0.31839 ± 0.0006	-0.9	1.446
10 \leftarrow 50	+6	0.31879 ± 0.0006	-0.8	1.539
10 \leftarrow 50	+3	0.31954 ± 0.0006	-0.5	1.517
10 \leftarrow 50	+0	0.31965 ± 0.0005	-0.5	1.527

Wird die Leitfähigkeit des Modellsystems durch Variation der Repellerspannung gemessen und dabei das Rückseitenpotential U_{back} auf unterschiedlichen Werten konstant gehalten, so ergeben sich die Werte in Tab. 8.2. Mit ca. -0.8% Abweichung ist hierbei die Messung bei $U_{back} = +6 \text{ V}$ nur geringfügig ungenauer als die bei geerdeter Rückseite (-0.4%). Das Anlegen eines konstanten Rückseitenpotentials ändert die gemessene Leitfähigkeit somit unter 1%, weswegen davon ausgegangen wird, dass eine Umgehung bzw. Minimierung der Transmissionsprobleme somit in der Praxis möglich ist.

8.6.4. Variation des Rückseitenpotentials

Prinzipiell sollte es keinen Unterschied machen, ob das Potentialgefälle $U_{rep} - U_{back}$ über die Probe dadurch variiert wird, ob Repellerspannung oder das Rückseitenpotential verändert wird. In der Praxis sollte dieser Umstand anhand des Modellsystems als Idealsystem geprüft werden.

Da sich die Detektorelektrode nun nicht mehr auf Massepotential befindet, muss sichergestellt werden, dass sämtliche Isolationen am Probenhalter, d.h. zwischen Signalkabel und elektrischer Masse, gut genug sind, um Fehlströme zu vermeiden. Um dies zu prüfen wurde der Ionenemitter ausgeschaltet und der Rückseitenstrom I_{back} als Funktion des Rückseitenpotentials $U_{back} = 0.. + 8 \text{ V}$ und der Temperatur des Probenhalters gemessen. Es ergeben sich lineare Strom-Spannungs-Kennlinien, welche für $T < 190^\circ\text{C}$ einen temperaturunabhängigen von ca. $1040 \text{ G}\Omega$ Widerstand zwischen Detektorplat-

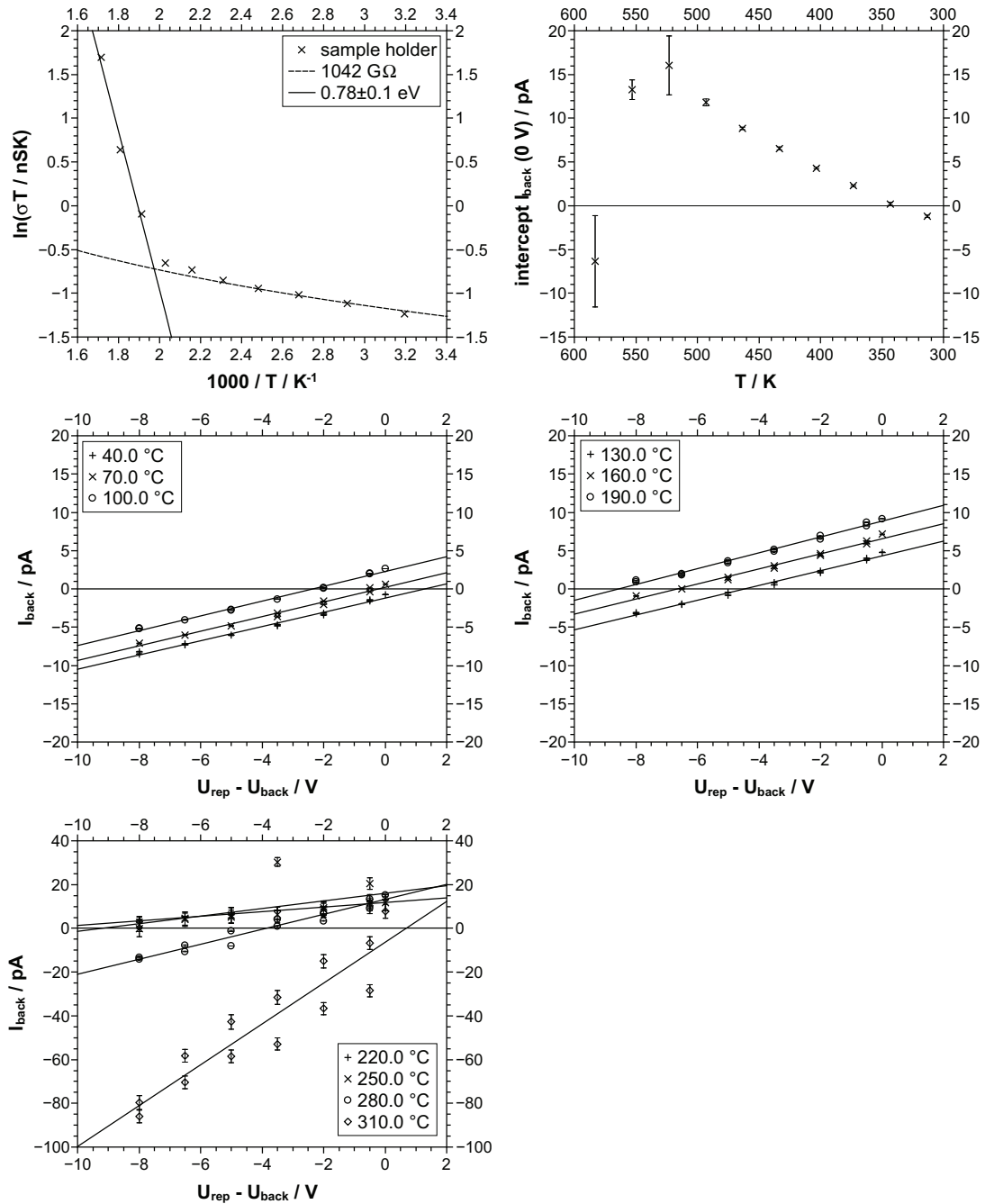


Abbildung 8.11.: Messung des temperaturabhängigen Widerstands des Hochtemperatur-Probenhalters. Bei ausgeschaltetem Emitter wurde der Fehlstrom zwischen Detektorplatte und Apparaturmasse für unterschiedliche Rückseitenpotentiale U_{back} gemessen. Oben dargestellt sind Arrhenius-Auftragung und Achsenabschnitt, darunter die Strom-Spannungs-Kennlinien.

Tabelle 8.3.: Gemessenen Leitfähigkeit σ des BIIT-Modellsystems für die Variation von Rückseitenpotential U_{back} oder Repellerspannung U_{rep} ($\Delta U_{back} = 1.5 \text{ V}$, $P_{heat} = 52 \text{ W}$, $T_{sample} = 100 \text{ °C}$, $d_{mask} = 6.1 \text{ mm}$). Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden alle mit denselben - nur von der Repellerspannung abhängigen - Fokusspannungen und in unterer chronologischer Abfolge gemessen.

U_{rep} / V	U_{back} / V	σ / nS	$\frac{\sigma}{\sigma_{ref}} - 1 / \%$
10 \rightarrow 50	0	0.31871	-0.8%
10	-6.5 \rightarrow +6.5	0.30980	-3.6%
10	-6.5 \leftarrow +6.5	0.31202	-2.9%
10	-6.5 \rightarrow +6.5	0.31119	-3.1%
10	-6.5 \leftarrow +6.5	0.31085	-3.3%
10 \rightarrow 50	0	0.31788	-1.1%

te und Apparaturmasse aufweisen. Für höhere Temperaturen nimmt der Widerstand exponentiell ab und beträgt bei 250 °C noch 575 G Ω und bei 310 °C nur noch 107 G Ω (siehe Abb. 8.11). Der Fehlstrom ist für Temperaturen $\leq 220 \text{ °C}$ im Bereich von $\pm 10 \text{ pA}$.

Wie in Abschnitt 8.2 gezeigt sollte der Fehlstrom bei einem Rückseitenpotential-Scan im Wesentlichen so wirken wie ein verringerter Blindstrom, d.h. die erhaltene Leitfähigkeit sollte sich nicht ändern. Der Temperaturdrift des Hintergrundstroms $I_{back}(0 \text{ V})$ ist allerdings von Bedeutung, wenn bei niedrigen Leitfähigkeiten auf die Spannungsachse extrapoliert werden soll (d.h. U_{offset} bestimmen werden soll): 10 pA entsprechen bei $\sigma_{ref} \approx 0.32130 \text{ nS}$ etwa 30 mV.

In einem späteren Experiment wurde der Ionenemitter erwärmt und geprüft, ob die Variation des Rückseitenpotentials U_{back} dieselbe Leitfähigkeit ergibt wie ein Scan der Repellerspannung U_{rep} . Es zeigt sich in, dass aus ungeklärten Gründen die beobachtete Leitfähigkeit beim Ändern des Rückseitenpotentials um ca. 2% niedriger ist als bei Änderung der Repellerspannung (Tab. 8.3).

Eine Zeitabhängigkeit in Folge einer Beschichtung der Kupferplatte wurde als Ursache ausgeschlossen, indem die erste und letzte Messkurve je eine Repellerspannungsvariation war. Ein Fehler im Rückseitenpotential wurde bereits zuvor bei der Bestimmung des Referenzwiderstands mittels Zwei-Elektroden-Aufbau ausgeschlossen (siehe oben). Da der Probenhalterwiderstand bei 100 °C im Bereich von 1 T Ω liegt, lässt sich über den experimentell bestimmten Fehlstrom nur eine Abweichung von 0.3% erklären ($\sigma_{tot}/\sigma_{ref} = (\frac{1}{1000 \text{ G}\Omega} + 0.32130 \text{ nS})/\sigma_{ref} = 100.3\%$). Auch handelt es sich nicht um eine

Art Hysterese, d.h. das Messergebnis hängt nicht davon ab, ob von niedrigen zu hohen Rückseitenpotentialen gemessen wird oder umgekehrt.

8.6.5. 100 mV Schritte in Repellerspannung oder Rückseitenpotential

Die Minimierung des Potentialabfalls durch die Probe auf wenige hundert mV hat die praktische Herausforderung, dass der Spannungsoffset U_{offset} der Kennlinie vor der Messung unbekannt ist. Bei sehr dünnen Proben ($d < 100$ nm) müsste der Spannungsoffset daher durch vorsichtiges Erhöhen der Repellerspannung identifiziert werden, damit ein zu hoher Potentialunterschied und das damit verbundene sehr hohe elektrische Feld $\frac{U_{rep}-U_{back}}{d}$ durch die Probe diesen nicht Spannungsdurchschlag beschädigt.

Mit dem Modellsystem ließ sich prüfen, ob - wenn dieser Punkt identifiziert wurde - anschließend 100 mV Schritte ausreichen, um eine Strom-Spannungs-Kennlinie mit dem korrekten Widerstand R_{ref} zu erhalten. Es zeigt sich, dass auch bei kleinen Potentialvariationen das Signal-Rausch-Verhältnis gut genug ist, um lineare Strom-Spannungs-Kennlinien erhalten. Die Streuung bei Variation der Repellerspannung ist allerdings etwas höher (siehe Abb. 8.12).

Je nachdem über welchem Spannungsbereich die Leitfähigkeit bestimmt wird, so stimmt die Leitfähigkeit beim Variieren der Repellerspannung entweder mit der Messung mit 1 V-Schritten überein oder weicht um 2.4% ab (Tab. 8.4). Bei Variation des Rückseitenpotentials werden wie zuvor um etwa 2% niedrigere Leitfähigkeiten erhalten. Als Fazit reicht in beiden Fällen eine Spanne von 500 mV bereits aus, um die Leitfähigkeit auf unter 5% genau zu bestimmen. Die im Abschnitt 7.2 angegebene maximale Leitfähigkeit des BIIT Messfensters von $\frac{20 \text{ nA}}{10 \text{ V}} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ würde sich somit um einen Faktor 20 auf ca. $4 \cdot 10^{-9} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ erhöhen.

8.7. Abhängigkeit des Rückseitenstroms vom angebotenen Blindstrom

Wie bereits Abschnitt 8.6.2 angesprochen, stellt sich die Frage, wie viel Ionenstrom der Probe zur Verfügung gestellt werden muss, damit die korrekte Leitfähigkeit erhalten wird. Das Modellsystem bietet hierbei die Möglichkeit, den auf die Probe treffenden gesamten Blindstrom I_{input} zu messen und mit dem Rückseitenstrom I_{back} bei zugeschaltetem 3 GΩ-Widerstand zu vergleichen. Des Weiteren erlaubt es ein Transmissionsnetz im Strahlengang, die Energieverteilung des Ionenstrahls mittels Bremsfeldmessung zu bestimmen.

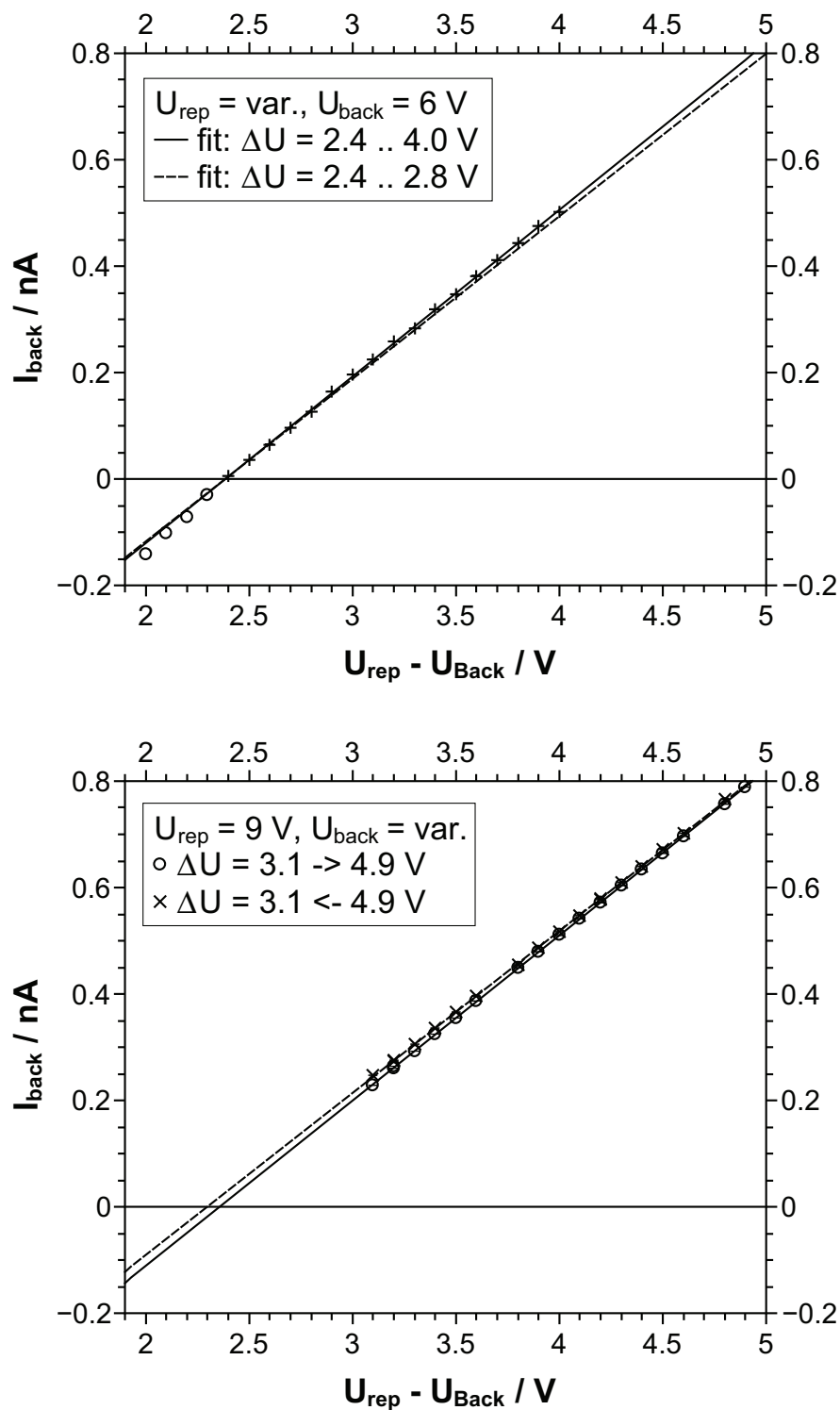


Abbildung 8.12.: Variation von Repellerspannung U_{rep} (oben) und Rückseitenpotential U_{back} (unten) in 100 mV Schritten.

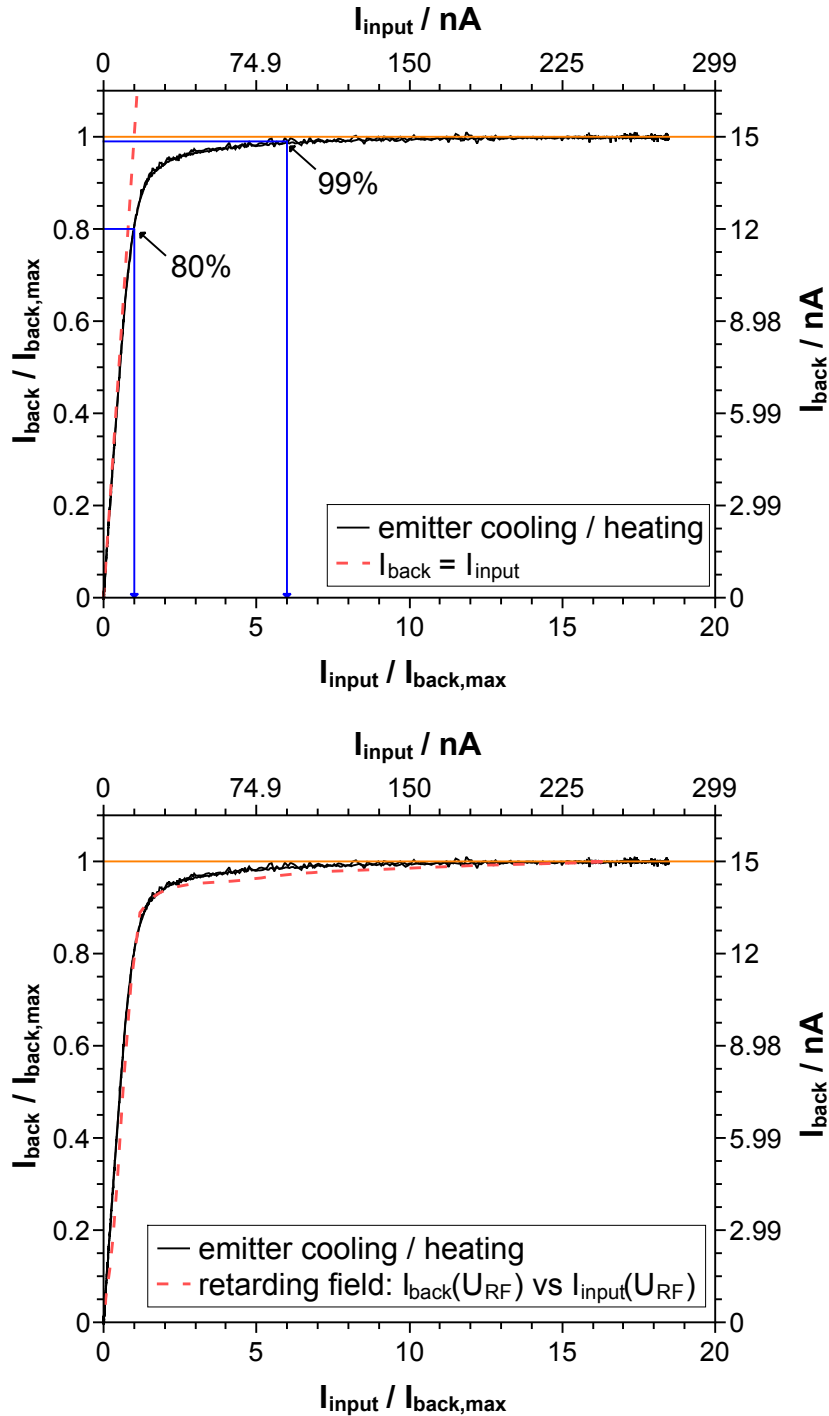


Abbildung 8.13.: Abhängigkeit des Rückseitenstroms I_{back} von dem auf die Kupferplatte treffenden Ionenstrom I_{input} ($U_{rep} = 50 \text{ V}$, $P_{heat}^{max} = 52.7 \text{ W}$). Oben wurde der Ionenblindstrom I_{input} über die Emittertemperatur variiert, unten über die Bremsspannung U_{RF} .

Tabelle 8.4.: Gemessenen Leitfähigkeit σ des BIIT-Modellsystems für kleine Schritte ΔU im Rückseitenpotential U_{back} oder in der Repellerspannung U_{rep} ($P_{heat} = 52 \text{ W}$, $T_{sample} = 100 \text{ °C}$, $d_{mask} = 6.1 \text{ mm}$). Für die Bestimmung der Leitfähigkeit wurden nur Messpunkte mit positiven Strömen verwendet. Im Falle der U_{rep} -Variation wurde über unterschiedliche Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinie angepasst.

U_{rep} / V	U_{back} / V	$\Delta U / \text{V}$	σ / nS	$\frac{\sigma}{\sigma_{ref}} - 1 / \%$
9 → 15	0	1	0.31751	-1.2%
9 → 15	6	1	0.31312	-2.5%
8 → 10	6	0.1	$0.31315 \pm 0.001(7.6 - 10 \text{ V})$	-2.5%
“	“	0.1	$0.30565 \pm 0.002(7.6 - 8.1 \text{ V})$	-4.9%
9 → 15	6	1	0.31119	-3.1%
9	4.1 ← 6	0.1	0.30983 ± 0.0006	-3.6%
9	4.1 → 6	0.1	0.30508 ± 0.0008	-5.0%

Wird der Emitter bei konstant gehaltener Repellerspannung gekühlt und abwechselnd der Rückseitenstrom I_{back} mit zugeschaltetem $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand und der auftreffende Ionenblindstrom I_{input} ohne $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand gemessen, so ergibt sich die Kurve in Abb. 8.13. Bei hohen Blindströmen über 90 nA erreicht der Rückseitenstrom 99% seines beobachteten Maximalwerts von 15.3 nA . Wird genauso viel Blindstrom angeboten wie maximal Rückseitenstrom fließen würde, so wird die Oberfläche nur auf 80% ihres Maximalwerts aufgeladen. Bei niedrigeren Blindströmen wird der gesamte Blindstrom 1:1 als Rückseitenstrom detektiert.

Der langsame Übergang von 1:1-Detektion zum maximalen Rückseitenstrom muss mit der Breite der Ionenenergieverteilung zusammenhängen: Wären die Ionen monoenergetisch, würde ein scharfer Knick in der Kurve auftreten. Daher soll als nächstes die zugrundeliegende Energieverteilung betrachtet werden. Zu beachten ist, dass der Faktor 6 zwischen I_{input} und I_{back} nur für das Modellsystem ausreichend ist - d.h. wenn es keine Rolle spielt, wo auf der beschossenen Fläche das Ion auftrifft. Im Falle einer Glas- oder Polymerprobe kann aufgrund der Inhomogenität des Ionenstrahls erwartet werden, dass zusätzlicher Blindstrom angeboten werden muss, damit alle Punkte auf der Oberfläche korrekt aufgeladen werden.

Bei 52.7 W Heizleistung (ca. 851 °C) und $U_{rep} = 50 \text{ V}$ wurde an das Transmissionsnetz im Strahlengang eine positive Spannung U_{RF} angelegt und die Ströme I_{back} und I_{input} als Funktion der Bremsspannung gemessen. Die Bremsspannung verhindert, dass Ionen, die langsamer als eU_{RF} sind, auf die Detektorplatte treffen. Die Messung wurde je einmal

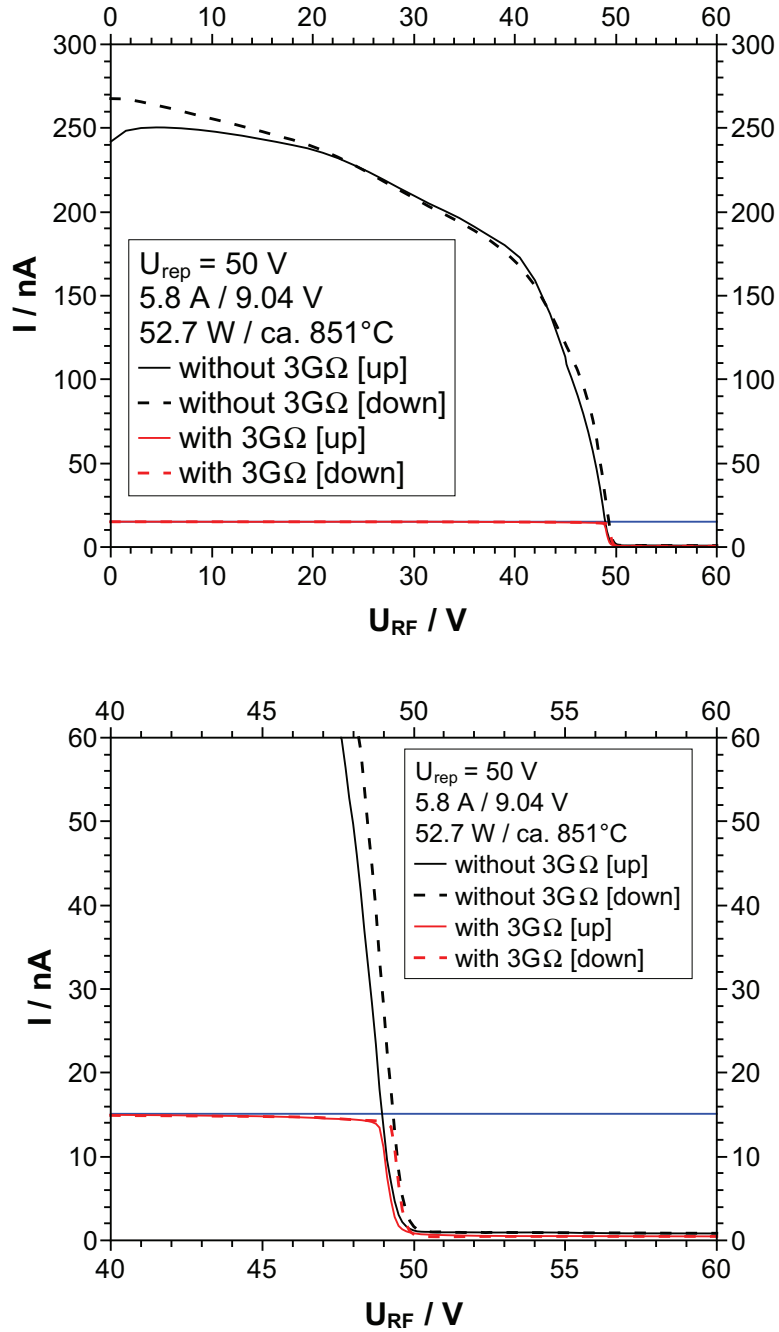


Abbildung 8.14.: Bremsfeldmessung mit (I_{back} , rot) und ohne (I_{input} , schwarz) 3 GΩ-Widerstand bei 52.7 W Heizleistung (ca. 851°C) und $U_{rep} = 50$ V. Die Bremsspannung U_{RF} wurde entweder erhöht (solide Linie) oder verringert (gestrichelte Linie).

für steigende und für sinkende U_{RF} durchgeführt (siehe Abb. 8.14). Die Kurven beider Messrichtungen liegen nicht übereinander, was möglicherweise daran liegen könnte, dass die Messung vergleichsweise schnell (200 ms bis 500 ms pro Messpunkt) durchgeführt wurde und der 16 Hz-Tiefpassfilter des Transimpedanzverstärkers hierzu zu langsam ist. Es stellt sich bei dem Filter erst nach $\frac{5}{16 \text{ Hz}} = 313 \text{ ms}$ ein Strom ein, welcher nur um $\frac{1}{e^5} = 0.7\%$ vom finalen Wert abweicht. Im Folgenden sollen die Messkurven für steigende Bremsspannungen U_{RF} betrachtet werden (solide Linie).

Idealerweise sollte der Strom ohne $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand (schwarze Kurve) für niedrige Bremsspannungen konstant sein und ab einem bestimmten Punkt exponentiell abfallen (vgl. Abschnitt 3.5). In Abb. 8.14 ist allerdings zu beobachten, dass ein kontinuierlicher Abfall des Stroms I_{input} vorliegt, welcher zwischen 40 V und 50 V maximal wird. Dies bedeutet, dass etwa 25% der Ionen eine kinetische Energie unter 40 eV haben. Es ist nicht bekannt, an welcher Stelle die Ionen derart viel von der eingestellten Repellerspannung (50 V) an Energie verlieren.

Die gleiche Bremsfeldmessung wurde direkt im Anschluss mit zugeschaltetem $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand wiederholt (rote Kurve). Für sehr hohe Bremsspannungen folgt der Kurvenverlauf dem der Messung ohne Widerstand (vgl. obige 1:1 Detektion), bis er unter 49 V abflacht und sich schließlich der maximale Rückseitenstrom von 15.3 nA einstellt. Interessant in diesem Hinblick die Kombination der beiden Messkurven - d.h. wenn für eine gegebene Bremsspannung I_{back} gegen I_{input} aufgetragen wird. Es ergibt sich als rote Kurve in Abb. 8.13 die bereits zuvor gezeigte Abhängigkeit des Rückseitenstroms vom auftretenden Blindstrom. Dies illustriert den konzeptionellen Zusammenhang zwischen BIIT und Bremsfeldmessung.

Wird die Bremsfeldmessung für verschiedene Repellerspannungen wiederholt, so ergeben sich die in Abb. 8.15 gezeigten, normierten Messkurven. Die Ableitung der Messkurve $\frac{dI_{input}}{dU_{RF}}$ kann als Ionenenergieverteilung interpretiert werden und sollte theoretisch eine Exponentialfunktion sein, deren Messung ggf. durch eine Raumladungszone gestört wird (Abschnitt 3.6). Die beobachtete Verteilung ist asymmetrisch und zeigt eine ausgeprägte Schulter bei niedrigen kinetischen Energien. Wird als charakteristischer Punkt die Lage des Betragsmaximums gewählt - d.h. die häufigste kinetische Energie - und als Funktion der Repellerspannung U_{rep} aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade mit einer Steigung von 1.036 (statt 1) und einem Spannungsoffset von 3.02 V (Abb. 8.16). Wird selbiges für die Messungen mit Widerstand wiederholt, ergibt sich ein Offset von 2.73 V. Die erhaltenen Werte passen gut mit dem Spannungsoffset überein, der sich aus der davor gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie bei 0 V Rückseitenpotential ergibt (Tab. 8.3): 2.86 V.

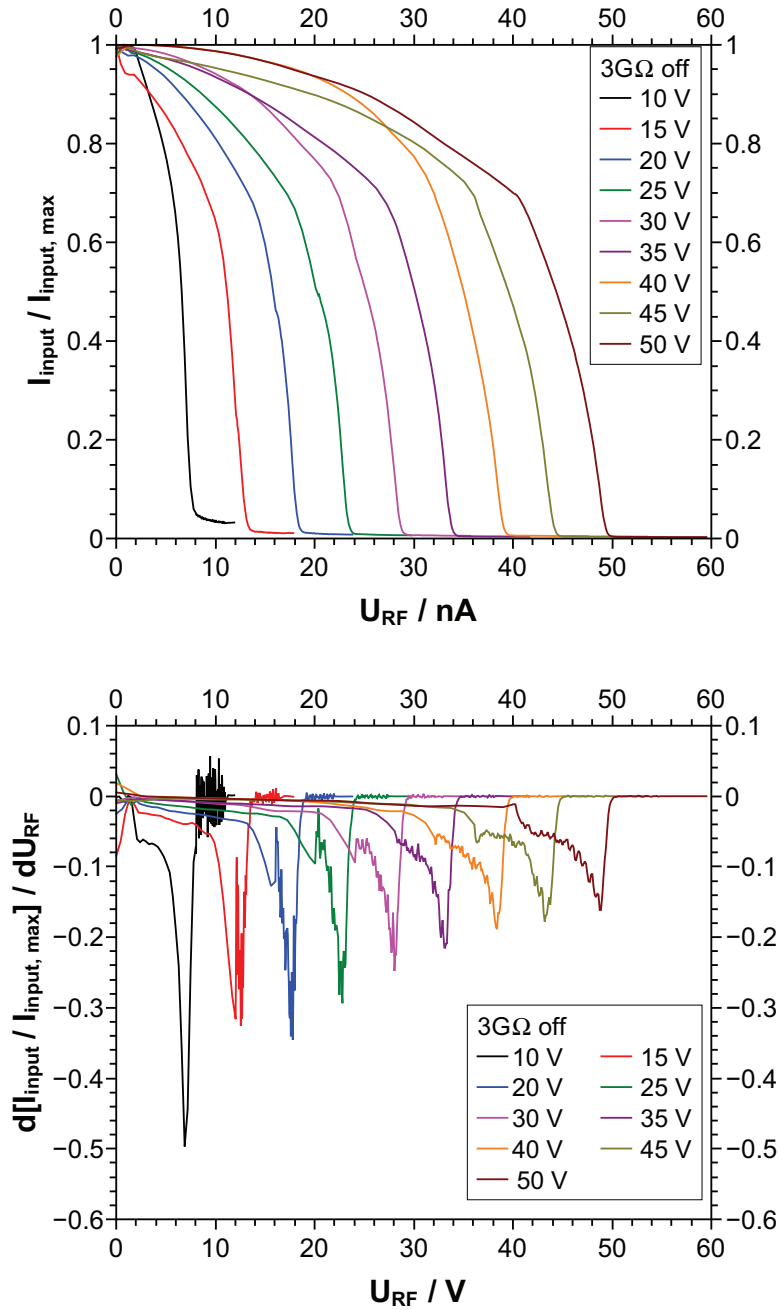


Abbildung 8.15.: Normierte Bremsfeldmessungen ohne $3\text{ G}\Omega$ -Widerstand (I_{input}) bei 52.7 W Heizleistung (ca. 851°C) für verschiedene Repellerspannungen (oben). Die Ableitung nach der Bremsspannung U_{RF} kann als Verteilung der kinetischen Energie (unten) interpretiert werden (vgl. aber Seite 33!).

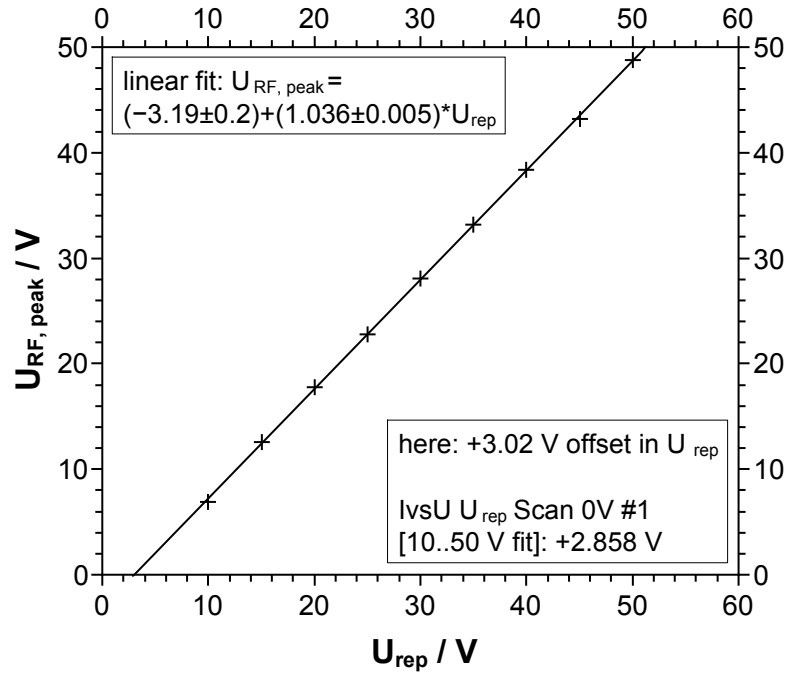


Abbildung 8.16.: Lage der häufigsten kinetischen Energie (Wendepunkt) als Funktion der angelegten Repellerspannung, basierend auf den Daten aus Abb. 8.15.

Dies legt experimentell nahe, dass sich dabei um denselben beobachteten Spannungsoffset handelt. Es gibt aber zwischen Strom-Spannungs-Kennlinie und Bremsfeld-Messung einen wesentlichen Unterschied: Im ersten Falle bremst die beschossene Kupferelektrode die Ionen, im zweiten Falle bremst das Transmissionsnetz. Würden beide Bauteile aus dem gleichen Material bestehen bzw. gleich beschichtet worden sein, sollten sich die Ergebnisse decken. Die Kupferelektrode wurde allerdings kürzer mit Kaliumionen beschossen als das Transmissionsnetz, welches schon länger im Einsatz ist.

Da sich der Spannungsoffset in der Kennlinie in den folgenden Experimenten (siehe unten) noch verschiebt, ist es möglich, dass die Elektrode womöglich noch nicht dick mit Kalium beschichtet ist. Wie in späteren Experimenten in Abschnitt 9.2 beobachtet wurde, wird der Spannungsoffset erst nach etwa 1 mC geflossener Ladung konstant (Maskendurchmesser 6 mm). Die Übereinstimmung ist also mit Vorsicht zu genießen. Eindeutiger wäre es, wenn die Bremsspannung U_{RF} an die Detektorelektrode angelegt werden würde, d.h. beide Male dieselbe Oberfläche bremsend wirkt.

Weitergehend muss eingeschränkt werden, dass die Lage des Wendepunkts der Bremsfeldkurven theoretisch nicht dem maximal erreichbaren Oberflächenpotential entsprechen muss: Um die Oberfläche auf ihren Gleichgewichtswert aufzuladen, genügen die

schnellsten X Nanoampere der Verteilung. Die damit verbundene linke Integrationsgrenze von $I_{back} = \int_{U_{surf}}^{\infty} I'(U_{RF}) dU_{RF}$ wird somit auch davon abhängen, wie stark der Ionenstrahl insgesamt ist (vgl. Abschnitt 4.1). Die Steilheit der Hochenergie-Flanke wird somit bestimmen, wie weit die beiden Punkte auseinander liegen.

8.8. Abhängigkeit der Leitfähigkeit und des Offsets vom angebotenen Blindstrom

Wie eben gezeigt wurde, hängt bei gegebener Repellerspannung der gemessene Rückseitenstrom I_{back} von dem angebotenen Blindstrom I_{input} ab. Wie wirkt sich diese Abhängigkeit jedoch auf die gemessene Leitfähigkeit σ und den extrapolierten Spannungsoffset U_{offset} aus? Hierzu wurden bei unterschiedlichen Emitterheizleistungen P_{heat} Strom-Spannungs-Kennlinien mit identischen Fokusspannungen und Repellerspannungen zwischen 6 V und 50 V gemessen. Die Heizleistung wurde über vier Tage zwischen 56 W und 33 W auf und ab variiert. Immer wenn die Emittiertemperatur gewechselt wurde, wurde für 30 min der Ionenstrahl durch Anlegen einer Gegenspannung blockiert. Nach Messung der Rückseitenstrom-Spannungs-Kennlinie wurde der 3 G Ω -Widerstand kurzgeschlossen, um I_{input} bei 50 V Repellerspannung zu messen.

Es zeigt sich in Abb. 8.17, dass die gemessene Leitfähigkeit in guter Näherung der Abhängigkeit des Rückseitenstroms bei konstanter Repellerspannung folgt. Dies bedeutet, dass alle eingestellten Repellerspannungen gleichermaßen von dem Effekt betroffen sein müssen - und somit z. B. bei einem 1:1 Verhältnis von Blindstrom zu maximalem Rückseitenstrom die Oberfläche immer nur auf ca. 80% der Repellerspannung aufgeladen wird. Auch bedeutet dies, dass der Spannungsoffset nicht stark vom Blindstrom abhängen kann.

Wird dieser als Funktion des auftreffenden Blindstroms betrachtet, so zeigt sich, dass der durch Extrapolation auf $I_{back} = 0$ gewonnene Spannungsoffset U_{offset} mit sinkendem Blindstrom um etwa 150 mV zunimmt. Bei sehr niedrigen Blindströmen I_{input} sinkt die Qualität der Strom-Spannungs-Kennlinien aufgrund stärkerer Streuung, sodass der Fehler im Spannungsoffset stark ansteigt. Es stellt sich nach der langen Kaliumbeschusszeit somit mit guter Wiederholbarkeit ein Offset von 3.4 ± 0.1 V ein.

Die Zeitabhängigkeit von Leitfähigkeit und Spannungsoffset wurde in einer nachfolgenden Messung genauer betrachtet. Es ist denkbar, dass aufgrund des niedrigen Blindstroms bzw. des Kurzschließen des Widerstands die Oberfläche des Kupferträgers regelmäßig durch Sputtern gereinigt wird. Daher wurde feste Heizleistung $P_{heat} = 56$ W eingestellt und auf die Messung von I_{input} verzichtet. Zwischen den einzelnen Strom-

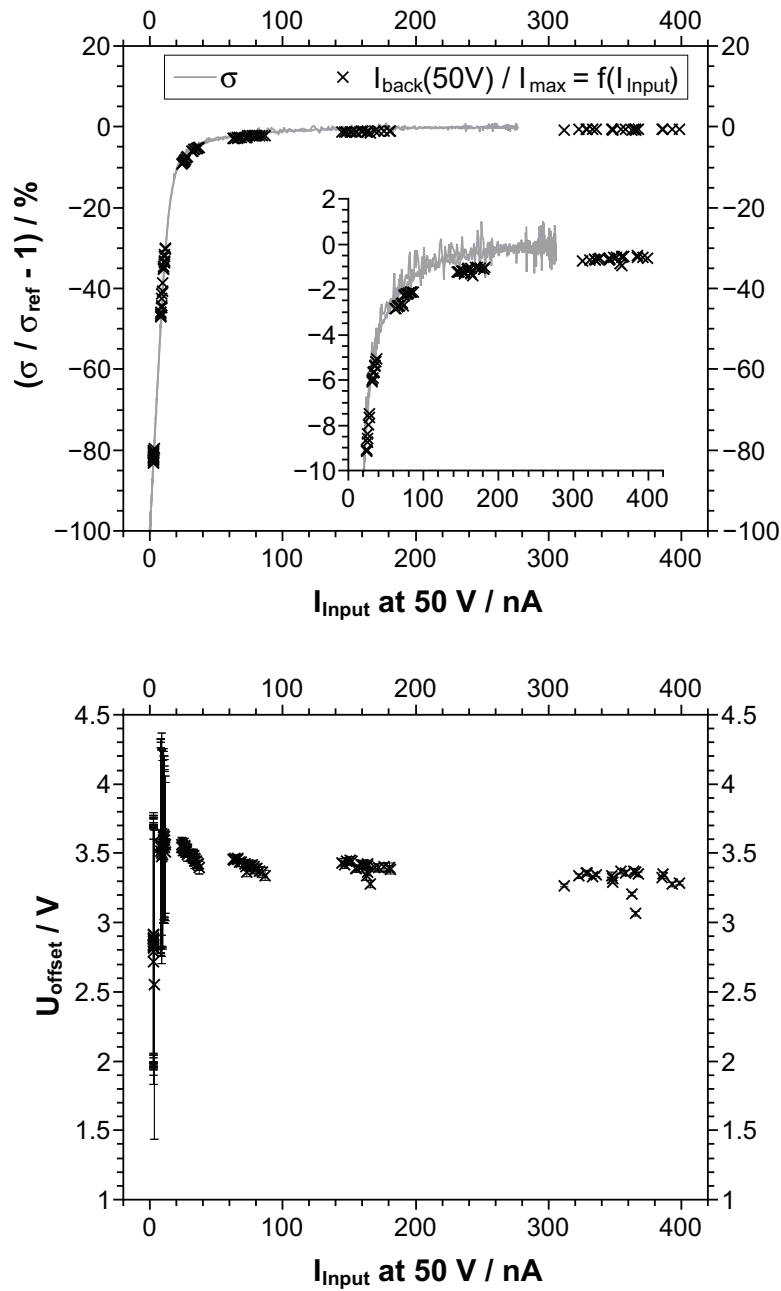


Abbildung 8.17.: Abhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit σ (oben) und des bestimmten Spannungsoffsets U_{offset} (unten) von der Heizleistung des Emitters bzw. des so zur Verfügung gestellten, auftreffenden Blindstroms I_{input} bei 50 V Repellerspannung. Die Blindstromabhängigkeit des Rückseitenstroms bei 50 V (Abb. 8.13) ist zum Vergleich als $\frac{I_{\text{back}}}{I_{\text{max}}} - 1$ in das obere Bild eingefügt.

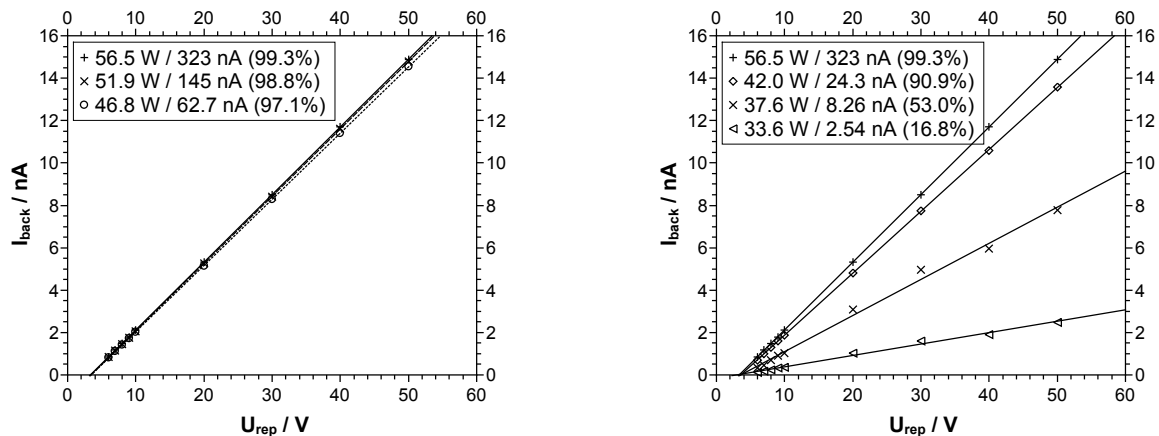


Abbildung 8.18.: Beispiel für die zugrunde liegenden Strom-Spannungs-Kennlinien der Messung in Abb. 8.17.

Spannungs-Kennlinien wurde wie zuvor für eine halbe Stunde der Ionenstrahl blockiert. Über die 41.2 h Messzeit wurden 0.2 mC an Kalium an dem Kupferträger neutralisiert.

Wie in Abb. 8.19 zu sehen ist, sinkt der gemessene Spannungsoffset über 41 h von 3.34 V auf etwa 3.08 V ab. Gleichzeitig nimmt auch die Leitfähigkeit um etwa 0.2% ab, was sich prinzipiell mit dem Abscheiden einer Kaliumschicht und deren anschließende Oxidation zum Isolator Kaliumoxid erklären ließe. Die geringe zeitliche Änderung der Leitfähigkeit legt nahe, dass der Blindstrom näherungsweise konstant gewesen sein muss und nicht der Grund für die Änderung des Spannungsoffsets ist. Es ist unerwartet, dass der Offset von 1.6 V (Anfang von Abschnitt 8.6) bzw. 2.86 V (Tab. 8.3) auf 3.4 V ansteigt und anschließend bei längerem Beschuss wieder auf 3.1 V sinkt. Dies kollidiert mit der Annahme, dass sich nach langer Beschusszeit eine zeitlich konstante Vakuum-Metallfilm-Grenzfläche aufbaut (Kaliumfilm) und diese Grenzfläche monoton den Spannungsoffset erhöht. Möglicherweise wirkt noch ein weiterer Effekt z.B. eine zeitlich veränderliche ionische Austrittsarbeit des Emitters. Der Spannungsoffset und seine Abhängigkeit von experimentellen Parametern soll daher im Folgekapitel 9 näher betrachtet werden.

8.9. Strom-Spannungs-Kennlinien bei sehr hohen Leitfähigkeiten

An dieser Stelle soll kurz illustriert werden, wie Strom-Spannungs-Kennlinien an der oberen Leitfähigkeitsgrenze des BIIT-Messfensters verlaufen. Wie soeben für das Modellsystem gezeigt, folgt aus einer linearen Kennlinie nicht zwangsläufig die korrekte

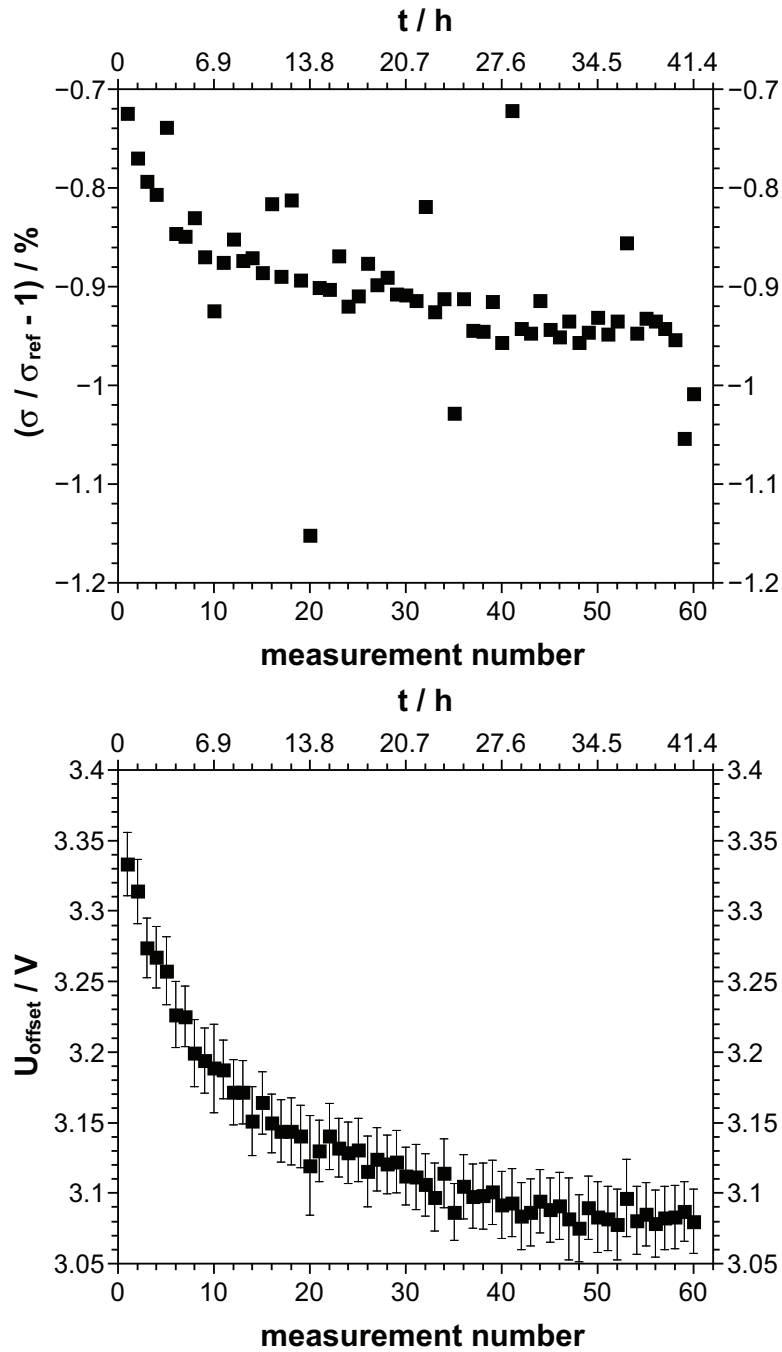


Abbildung 8.19.: Die bereits vorher untersuchte Kupferplatte wurde nun auf die Zeitabhängigkeit von Leitfähigkeit σ und Spannungsoffset U_{offset} untersucht. Überraschenderweise war der Offset nicht von Anfang an konstant, obwohl die Platte zuvor bereits vier Tage lang beschossen worden war. Konstanz wurde erst nach ca. 30 h ($44 \cdot 3 \mu\text{C} = 0.13 \text{ mC}$) erreicht.

Leitfähigkeit. Daher wurde industriell hergestelltes Borosilikat-Glas D263T zwischen 60 °C und 290 °C mit Kaliumionen untersucht.

Um bei den hohen Temperaturen einen Fehlstrom zwischen PT100-Kabel und Probenhalter zu vermeiden, wurde hier vorübergehend keine „Heataway“-Wärmeleitpaste zwischen dem keramikisolierten Widerstandsthermometer und der Detektorelektrode verwendet. Die angenommenen Proben Temperaturen könnten in Wirklichkeit dadurch etwas höher sein, was sich in einer höheren Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie äußert.

Die Messung wurde bis $T \leq 120$ °C nach der üblichen halbautomatischen Routine durchgeführt: Die Fokusspannungen L2 und L5 wurden bei 120 °C bestimmt und angenommen, dass diese Werte auch bei allen niedrigeren Temperaturen dafür sorgen, dass die Glasoberfläche möglichst gleichmäßig aufgeladen wurde. Bei allen höheren Temperaturen wurde die Kennlinie von Hand aufgenommen und bei jeder Temperatur durch Refokussieren versucht, einen möglichst hohen Rückseitenstrom zu erhalten.

In Abb. 8.20 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien und in Abb. 8.21 eine Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeiten gezeigt. Die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit knickt im Arrhenius etwa bei 170 °C ab. Nach weiteren 60 °C wird eine nahezu konstante Leitfähigkeit von etwa 10^{-9} S/cm beobachtet (bzw. im Mittel 7.8 nS). Dies entspricht der Steigung der Optik-Transmissionskurve (Abb. 8.10) zwischen 10 V und 30 V mit 7.0 nS (umgerechnet auf $I_{input}(30 \text{ V}) = 191 \text{ nA}$).

Der Schnittpunkt der Kennlinien (d.h. U_{offset} nach alternativer Definition) befindet sich für die niedrigen Temperaturen zwischen 1.0 V und 1.5 V und steigt bei 170 °C sprunghaft auf 5 V und höher an. Es kann somit an dem stark steigenden Schnittpunkt mit der Spannungsachse bereits erkannt werden, dass bei der Messung ein Problem auftritt. Aus dem Übergangsbereich kann eine Aktivierungsenergie extrahiert werden, welche mit 350 meV deutlich unterhalb des wahren Werts von 1040 meV (bzw. 999 meV) liegt.

Die Kenntnis dieses Verhaltens wird relevant, wenn eine stark leitfähige Probe untersucht wird, deren tatsächliche Leitfähigkeit nicht genau bekannt ist. Wenn es sich hierbei zudem noch um einen Dünnfilm handelt, ist der Repellerspannungsbereich auf beispielsweise 2 V bis 10 V limitiert, wodurch die gekrümmte Transmissionskurve linear erscheinen kann.

Eine auffällig niedrige Aktivierungsenergie kann somit ein Indiz dafür sein, dass der Blindstrom nicht ausreicht, um die Oberfläche korrekt aufzuladen. Wenn die Leitfähigkeit der Probe nicht durch Kühlen verringert werden kann, so kann der Zusammenhang zwischen Rückseitenstrom und Blindstrom (Abb. 8.13 und Abschnitt 9.1) als Zusat-

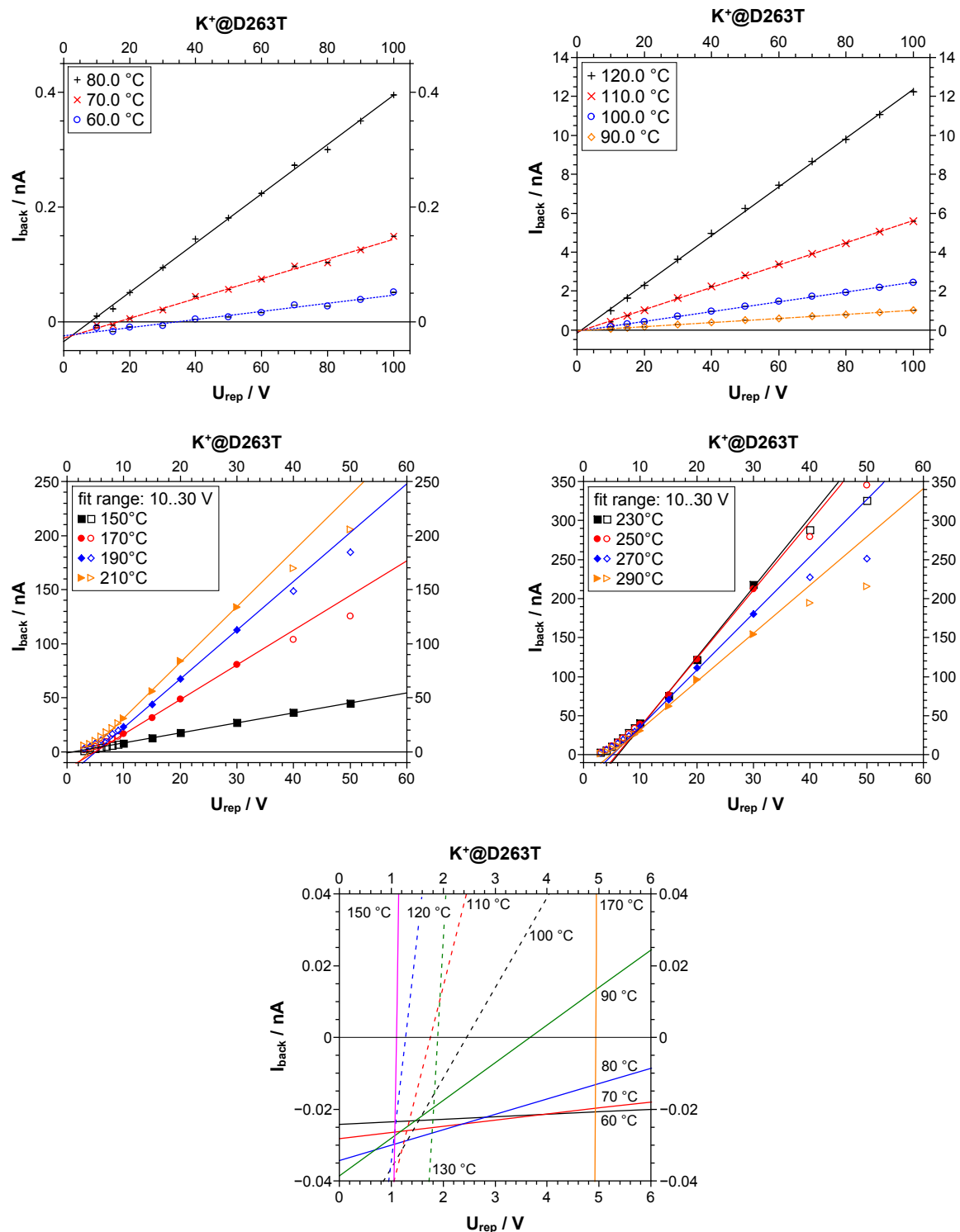


Abbildung 8.20.: Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien $K^+@D263T$ ($d_{glass} = 400 \mu m$, Emitter Zö120, 6.1 mm Maske).

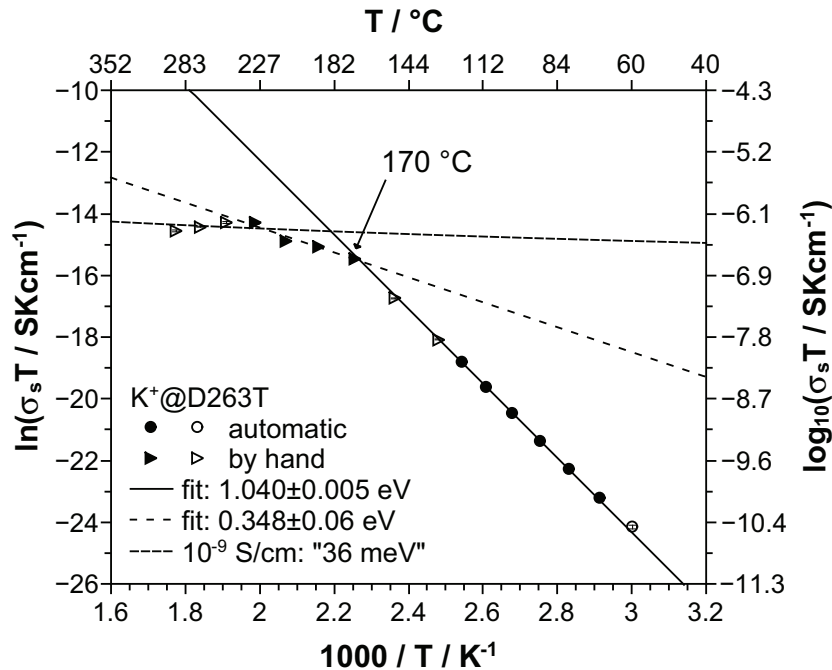


Abbildung 8.21.: Arrhenius-Auftragung für $K^+@D263T$ ($d_{glass} = 400 \mu m$, Emitter Zö120, 6.1 mm Maske). Die Aktivierungsenergie ist mit 1.04 eV etwas höher als bei Referenz-BIIT-Messungen des Glassystems (0.999 eV). Bzgl. des Verhaltens bei Sättigung siehe auch Abb. 6.3 auf S. 84.

zindiz genommen werden. Hierzu muss I_{input} verändert werden, indem die Temperatur des Emitters geändert wird. Sollte sich die prozentuale Änderung im Blindstrom nahezu vollständig auf den Rückseitenstrom übertragen, so kann die Oberfläche nicht gleichmäßig bzw. ausreichend ausgeleuchtet sein.

8.10. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie mit einem Modellsystem aus Metallplatte und Referenzwiderstand gezielt untersucht werden kann, wie kontrolliert die Aufladung einer Oberfläche mit Hilfe eines Ionenstrahl abläuft. Die bei Glasproben zusätzlich auftretende Unsicherheit in der tatsächlich beschossenen Fläche und in dem Widerstand bzw. in der Temperatur der Probe konnten so ausgeschaltet werden.

Es zeigt sich, dass der vorher in einem Zweielektroden-Experiment ausgemessene Referenzwiderstand auch mittels BIIT erhalten wird ($< 0.5\%$ Abweichung), sofern der Oberfläche ausreichend Ionenblindstrom angeboten wird und eine Repellerspannungsrampe gefahren wird. Anders als beim Zweielektroden-Experiment handelt es sich aber

nicht um eine Ursprungsgerade. Die Bedeutung dieses Spannungsoffsets wird im Folgekapitel genauer diskutiert.

Wird an die Detektorelektrode ein konstante positive Spannung U_{back} angelegt, so wird bei Variation der Repellerspannung eine Abweichung unter 1% erhalten. Somit ist es prinzipiell möglich, die schlechte Transmission der Ionenoptik um einen Faktor 2 bis 4 abzuschwächen, indem die Elektrode auf +6 V gelegt wird. Dadurch erweitert sich das Messfenster entsprechend um einen Faktor 20 von etwa $2 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$ auf $4 \cdot 10^{-9} \frac{S}{cm}$.

Eine Variation des Rückseitenpotentials U_{back} bei konstanter Repellerspannung führt überraschend systematisch zu einer Leitfähigkeit, die um 2% bis 3% zu niedrig ist. Die Ursache für diese Abweichung konnte nicht abschließend identifiziert werden, aber ein Fehlstrom durch die hohe Isolation des Probenhalters von ca. 1040 GΩ wird ausgeschlossen.

Das Einstellen niedriger Potentialgefälle von 1 V bis 2 V über die Probe und das Ändern dieses Gefälles in 100 mV Schritten wurde demonstriert und ergab eine Leitfähigkeit, die etwa 5% unter der Referenz liegt. Die Möglichkeit, die Detektorplatte auf ein positives Potential zu legen, kann somit hilfreich sein, bei sehr dünnen ($< 100 nm$) Proben zu verhindern, dass diese durch ein zu hohes elektrisches Feld durch die Probe hindurch beschädigt werden.

Die Verwandtschaft von BIIT und einer Bremsfeldmessung konnte experimentell gezeigt werden. Bei Variation des auftreffenden Ionenblindstroms I_{input} wurde beobachtet, dass nicht nur der gemessene Rückseitenstrom I_{back} , sondern sogar die erhaltene Leitfähigkeit σ von dem Blindstrom abhängig ist. Trifft auf die beschossene Fläche sechsmal so viel Blindstrom auf, wie als Rückseitenstrom maximal abfließt, so wird die Oberfläche auf 99% ihres Maximalwerts aufgeladen. Wird hingegen genau soviel Ionenstrom angeboten, wie maximal abfließen kann, so wird nur ca. 80% des maximalen Rückseitenstroms beobachtet. Hierdurch veränderte sich aber nicht der Spannungsoffset U_{offset} , sondern die beobachtete Leitfähigkeit (Abb. 8.17): Bei einem Faktor von 2 zwischen I_{input} und I_{back} wird nur 91% des wahren Werts σ_{ref} beobachtet, während der Spannungsoffset nahezu unverändert blieb. Eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie bedeutet somit nicht automatisch, dass der wahre Wert der Leitfähigkeit erhalten wird.

Umgekehrt bedeutet dies, dass für die Bestimmung des Spannungsoffset offenbar ein Faktor von 2 ausreichend ist. Für höhere Blindströme sinkt der Spannungsoffset um bis zu 150 mV. Die erhaltenen Werte sowohl für den Offset als auch für die Leitfähigkeit waren sehr gut wiederholbar. Bei gezielter Untersuchung von ausschließlich der Zeitabhängigkeit zeigte sich jedoch, dass trotz vorigen viertägigen Experiments der

Spannungsoffset noch nicht konstant war. Daher wird die Zeitabhängigkeit des Spannungsoffsets im Folgekapitel gezielter durch Langzeitbombardements untersucht.

8.11. Fehlergrenzen von BIIT

Nachdem nun der Aufladeprozess als wesentlicher Bestandteil der BIIT-Methode am Modellsystem diskutiert wurde, soll kurz darauf eingegangen werden, welche Konsequenzen sich für Glas- und Polymerproben ergeben. Nach dem Ohmschen Gesetz müssen fünf Parameter im Messaufbau korrekt bestimmt werden: Rückseitenstrom I_{back} , Potentialgefälle $U_{rep} - U_{back}$, beschossene Fläche A , Probendicke d und über die Temperatur T der spezifischer Widerstand $\sigma_s(T) = \sigma(T) \frac{d}{A}$. Durch die Messungen am Modellsystem mit $\sigma_{ref} = const$ konnte gezeigt werden, dass bei ausreichend Blindstrom die Strommessung und das eingestellte Potentialgefälle nur 1-2% Prozent Fehler in der gemessenen Leitfähigkeit verursachen.

Bei einer echten Probe ist die beschossene Fläche keine gutleitende Metallelektrode, sondern die Oberfläche eines Isolators. Dies entspräche konzeptionell einer Parallelschaltung von vielen kleinen Elektroden, hinter denen statt eines 3 GΩ-Widerstands nun jeweils ein kleines Stück des Volumenwiderstands geschaltet ist. Für jeden dieser Abschnitte der Oberfläche würde die oben gezeigte Abhängigkeit des Rückseitenstroms I_{back} vom auftreffenden Ionenblindstrom I_{input} gelten. Um mit der beschossenen Fläche und der Dicke der Probe auf die spezifische Leitfähigkeit der Probe zurückzuschließen, ist die Annahme nötig, dass alle Punkte auf der Oberfläche auf dasselbe bekannte Potential aufgeladen wurden.

Hierzu muss - basierend auf dem Modellsystem und der Energieverteilung des dortigen Emitters - also an allen Punkten der Oberfläche mindestens sechsmal so viel Ionenstrom auftreffen wie durch den Probenabschnitt abfließt. Es spielt somit nicht nur eine Rolle, wieviel Ionenblindstrom insgesamt auftrifft, sondern dass er auch ausreichend auf die gesamte Fläche verteilt ist. In der Praxis wird dies dadurch erreicht, dass die Fokusspannung an den Linsen L2 und L5 solange variiert werden, bis der gemessene Rückseitenstrom maximal ist. Daraus folgt implizit eine ausreichende Defokussierung des Ionenstrahls. Wird der Blindstrom durch ein Transmissionsnetz gemessen und abgeschätzt, so unterscheidet sich die Fokussierung für maximalen Blindstrom daher von der Fokussierung für maximalen Rückseitenstrom.

An den Randbereichen der beschossenen Fläche könnte es allerdings zu Problemen kommen, da dort die beschossene Oberfläche mit U_{rep} direkt in Kontakt mit der geerdeten Metallmaske steht. Wird die Metallmaske von der Oberfläche entfernt, könnte der

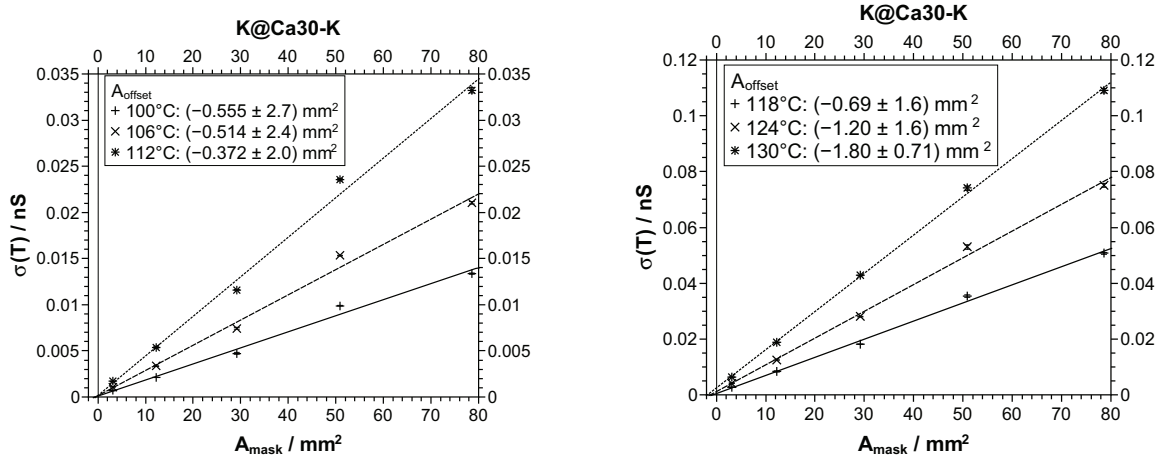


Abbildung 8.22.: Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit σ bei K@Ca30-K mit unterschiedlichen Maskendurchmessern (PC-MPR S. Emge). Die Durchmesser der kreisrunden Maskenlöcher betrugen 2 mm, 3.95 mm, 6.1 mm, 8.05 mm und 10 mm.

Ionenstrahl sich umgekehrt hinter der Maske aufweiten und in der Praxis die beschossene Fläche höher sein als die offene Fläche der Maske. Um abzuschätzen, wie groß der Einfluss des Randeffekts ist, wurde im vom Autoren betreuten Masterpraktikum von S. Emge in 2014 mit Kaliumionen mehrfach dasselbe Ca30-K Glas mit fünf unterschiedlichen Maskendurchmessern (2 mm bis 10 mm) untersucht.^[22] Wird die bei einer vorgegebenen Temperatur T die Leitfähigkeit σ als Funktion der beschossenen Fläche A aufgetragen, ergeben sich in guter Näherung Geraden mit einem x-Achsenabschnitt von ca. -0.5 mm^2 (Abb. 8.22). Für eine 6.1 mm Maske ($A = 29.22 \text{ mm}^2$) entspräche das somit einem Fehler von 2%.

Die Dicke der geschliffenen Glasproben beträgt in der Regel über 200 μm und die Planparallelität ist der beiden Flächen ist auf etwa 5 μm gegeben. Aus Gauß'scher Fehlerfortpflanzung ergibt sich mit $\Delta I/I = 1\%$, $\Delta U/U = 2\%$, $\Delta A/A = 2\%$ und $\Delta d/d = 2.5\%$ damit als erwarteten relativen Fehler $\Delta\sigma/\sigma$ für die bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Leitfähigkeit des Glases

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta\sigma(T)}{\sigma(T)} &= \sqrt{\left(\frac{\delta\sigma}{\delta I}\Delta I\right)^2 + \left(\frac{\delta\sigma}{\delta U}\Delta U\right)^2 + \left(\frac{\delta\sigma}{\delta A}\Delta A\right)^2 + \left(\frac{\delta\sigma}{\delta d}\Delta d\right)^2} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2} \\
 &= 4\%
 \end{aligned} \tag{8.2}$$

Im Vergleich mit anderen Messaufbauten oder Methoden wird der größte Unsicherheitsfaktor die Temperatur der Probe sein, sofern ausreichend Ionenblindstrom zur Verfügung gestellt werden konnte. Wurde an die Position der Probe ein weiterer PT100 platziert und die gemessene Temperatur der beiden Widerstandsthermometer verglichen, so traten nur Temperaturdifferenzen im Bereich der Ungenauigkeit der verwendeten PT100s auf. ¹ Bei zwei Klasse A Thermometern und einer Temperatur von 100 °C entspricht das einem Unterschied von $2 \cdot 0.35$ °C und bei 200 °C von $2 \cdot 0.55$ °C. Bei einer typischen Aktivierungsenergie ca. 1 eV entspricht dies bei beiden Temperaturen einem zusätzlichen relativen Fehler von etwa $\pm 6\%$ in der spezifischen Leitfähigkeit. Es wird somit abgeschätzt, dass der bei BIIT zu erwartende Fehler in der spezifischen Leitfähigkeit unter 10% beträgt. Wie in Abschnitt 12.3 gezeigt wird, ist in der Praxis die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit und damit der thermischen Kontaktierung für die Messung von sechs Boratgläsern derselben Charge mit demselben Probenhalter über einen Zeitraum von einem Jahr mit $\pm 5\%$ innerhalb dieser abgeschätzten Grenzen.

¹PT100 Klasse A: $\Delta T = \pm(0.15 \text{ °C} + 0.002 \cdot T)$; max. zulässige Abweichung bei 100 °C: 0.35 °C
PT100 Klasse B: $\Delta T = \pm(0.30 \text{ °C} + 0.005 \cdot T)$; max. zulässige Abweichung bei 100 °C: 0.8 °C^[108]

9. Experimentelle Beobachtungen zum Spannungsoffset

U_{offset}

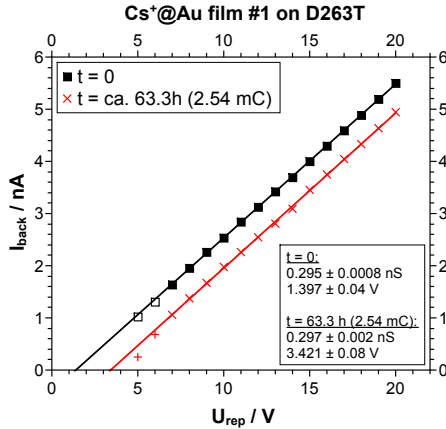
In diesem Kapitel sollen zunächst die experimentellen Beobachtungen zum Spannungsoffset gezeigt werden, bevor im Folgekapitel versucht wird, diese tiefergehend zu interpretieren und mit der theoretischen Beschreibung aus Kapitel 4 in Einklang zu bringen. Für die Messungen wurde das im vorigen Kapitel vorgestellte BIIT-Modellsystem benutzt und als beschossene Metalloberflächen Kupfer, Platin, Silber und Gold sowie Chrom verwendet. Als Ionen kamen Caesium, Rubidium und Kalium zum Einsatz.

9.1. $\text{Cs}^+ / \text{Rb}^+ @ \text{Cr} / \text{Cu} / \text{Au} / \text{Pt}$ -Filme auf D263T-Glas

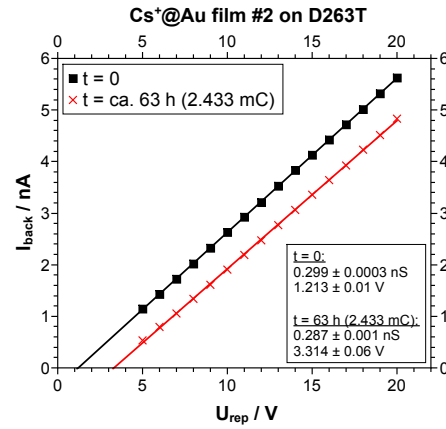
In einem 6-wöchigen Masterstudiumsprojekt wurde von S. Kachel Anfang 2015 unter Anleitung des Autors untersucht, ob bei der Verwendung des BIIT-Modellsystems (Elektrode mit $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand) der beobachtete Spannungsoffset einer Strom-Spannungs-Kennlinie davon abhängt, welches Metall die Grenzfläche von Probe zu Vakuum darstellt. Hierzu wurden sehr glatte D263T-Borosilikat-Gläser (Schott AG, Oberflächenrauheit $< 1 \text{ nm RMS}$ ^[112]) als Substrat verwendet und rundherum mit einem ca. 100 nm dicken Metallfilm (Chrom, Kupfer, Gold, Platin) beschichtet. Anschließend wurde eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen, die Elektrode für eine gewisse Zeit ($U_{\text{rep}} \approx 40 \text{ V}$, $> 14 \text{ h}$, $> 0.4 \text{ mC}$) beschossen und dann eine weitere Kennlinie aufgenommen. Als Bombarderion wurde Cs^+ und in einem Fall Rb^+ verwendet. Die Temperatur der Elektrode betrug 100°C .

Die erhaltenen Messdaten sind in Abb. 9.1 gezeigt. Es werden jeweils lineare Strom-Spannungs-Kennlinien im Bereich von 5 V bis 20 V Repellerspannung erhalten, deren Steigung in guter Näherung dem $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand entspricht ($\sigma_{\text{ref}} = 0.32130 \text{ nS}$). Der beobachtete Spannungsoffset vor dem Langzeitbeschuss beträgt bei allen Metallfilmen ca. 1.3 V (Tab. 9.1).

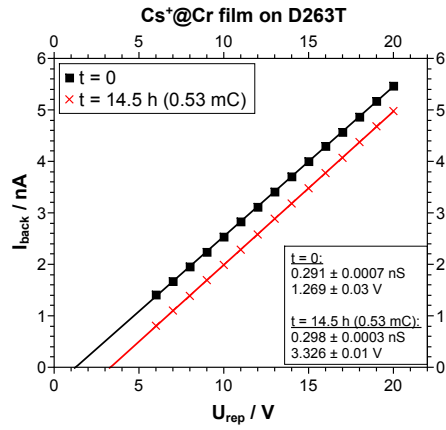
Anschließend wurde die Probe über Nacht durch Ionenbeschuss modifiziert und der Kennlinie verschiebte sich in allen Fällen um 1 V bis 3 V nach rechts. Die Höhe dieser Verschiebung zeigt dabei eine leichte Korrelation mit der anfänglichen, angenommenen



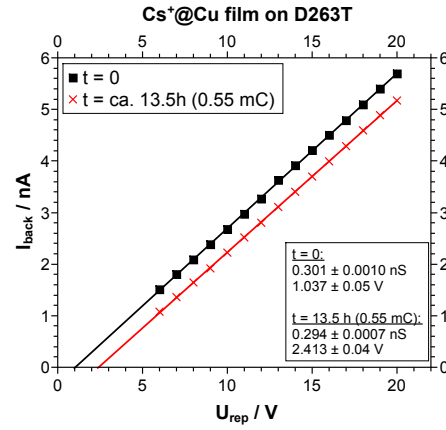
(a) Cs^+ @Au-Film #1 auf D263T.



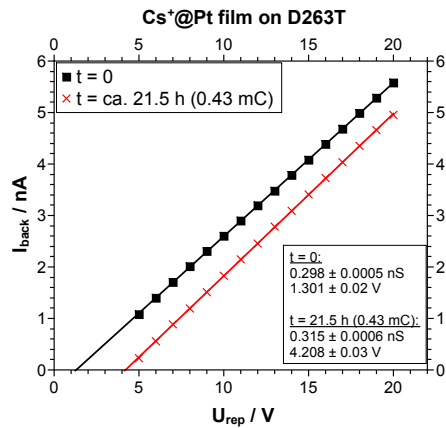
(b) Cs^+ @Au-Film #2 auf D263T.



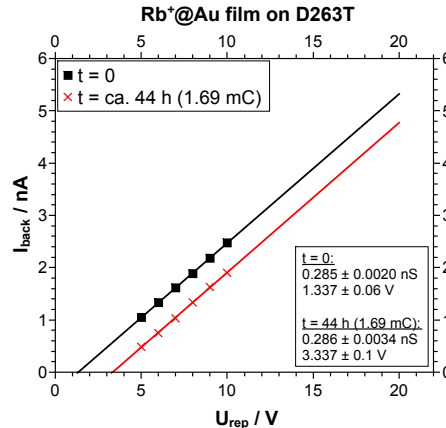
(c) Cs^+ @Cr-Film auf D263T.



(d) Cs^+ @Cu-Film auf D263T.



(e) Cs^+ @Pt-Film auf D263T.



(f) Rb^+ @Au-Film auf D263T.

Abbildung 9.1.: Zeitabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien von Metallfilmen (≤ 100 nm) auf D263T-Glas als Substrat. Die lineare Steigung entsteht durch den in Reihe geschalteten $3\text{ G}\Omega$ -Widerstand ($\sigma_{\text{ref}} = 0.32130\text{ nS}$).

Tabelle 9.1.: Gemessene Spannungsoffsets U_{offset} für unterschiedliche Metallfilme auf D263T-Glas vor und nach einem Bombardement der Länge t (vgl. Abb. 9.1). Es wurden Cs^+ und Rb^+ als Bombardierion verwendet. Es werden die elektronischen Austrittsarbeiten polykristalliner Proben angenommen ($\Psi_e(\text{Cs}) = 2.14 \text{ eV}$, $\Psi_e(\text{Rb}) = 2.16 \text{ eV}$).^[67]

$M_1^+ @ M_2$	$\Psi_e(M_2) / \text{V}$	$U(t_0) / \text{V}$	$U(t_{max}) / \text{V}$	$\Delta U_{offset} / \text{V}$	t / h	Q / mC
$\text{Cs}^+ @ \text{Cr}$	4.5	1.269 ± 0.03	3.326 ± 0.01	2.057 ± 0.03	14.5	0.53
$\text{Cs}^+ @ \text{Pt}$	5.65	1.301 ± 0.02	4.208 ± 0.03	2.907 ± 0.04	21.5	0.43
$\text{Cs}^+ @ \text{Cu}$	4.65	1.037 ± 0.05	2.413 ± 0.04	1.376 ± 0.07	13.5	0.55
$\text{Cs}^+ @ \text{Au}\#1$	5.1	1.397 ± 0.04	3.421 ± 0.08	2.024 ± 0.09	63.3	2.54
$\text{Cs}^+ @ \text{Au}\#2$	5.1	1.213 ± 0.01	3.314 ± 0.06	2.101 ± 0.06	63	2.43
$\text{Rb}^+ @ \text{Au}$	5.1	1.337 ± 0.06	3.34 ± 0.1	2.0 ± 0.1	44	1.69

elektronischen Austrittsarbeit Ψ_e des Metallfilms (Abb. 9.2): Je höher die anfängliche Austrittsarbeit ist, desto höher ist die Verschiebung.

Wird angenommen, dass es zur Abscheidung eines Alkalimetallfilms kommt, so ist zu erwarten, dass die elektronische Austrittsarbeit mit der Zeit sinkt, bis ungefähr der Wert des Alkalimetalls erreicht ist ($\Psi_e(\text{Cs}) = 2.14 \text{ eV}$, $\Psi_e(\text{Rb}) = 2.16 \text{ eV}$).^[97] Wenn der Spannungsoffset von der elektronische Austrittsarbeit abhängt, dann impliziert die obige Beobachtung den Zusammenhang $U_{offset} \propto -c \cdot \Psi_e(\text{Oberfläche})$ bzw. $\Delta U_{offset} \propto -c \cdot (\Psi_e(\text{Alkali}) - \Psi_e(\text{Metall}))$. Die Proportionalitätskonstante c beträgt je nach Fitbereich 1.08 ± 0.4 (mit Cr) oder 1.529 ± 0.07 (ohne Cr). Wenn dieser Zusammenhang jedoch gilt, dann müsste auch der Spannungsoffset am Experimentanfang unterschiedlich sein und nicht immer bei ca. 1.3 V liegen.

Bei der Annahme, dass ein (polykristalliner) Alkalimetallfilm abgeschieden wird, muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Temperatur der Elektrode 100°C entsprach und der Druck in der verwendeten BIIT-Apparatur zwischen 10^{-5} mbar und 10^{-6} mbar . Zum einen sind Rubidium- und Caesiummetall bei diesen Bedingungen voraussichtlich flüssig und zum anderen sollten sie siedend (Tab. 9.2). Für weitere Experimente wurde daher im nächsten Abschnitt auf Kalium und 40°C gewechselt.

Da nach dem Ausbau eine Veränderung der beschossenen Fläche beobachtet wird, ist es möglich, dass das Substratmetall einen dünnen Caesium- bzw. Rubidiumfilm ausreichend thermodynamisch stabilisieren könnte. Mittelfristig wird für eine solche Offsetuntersuchung jedoch Ultrahochvakuum und Kühlung (ca. -50°C) empfohlen, um eindeutiger definierte Bedingungen vorliegen zu haben.

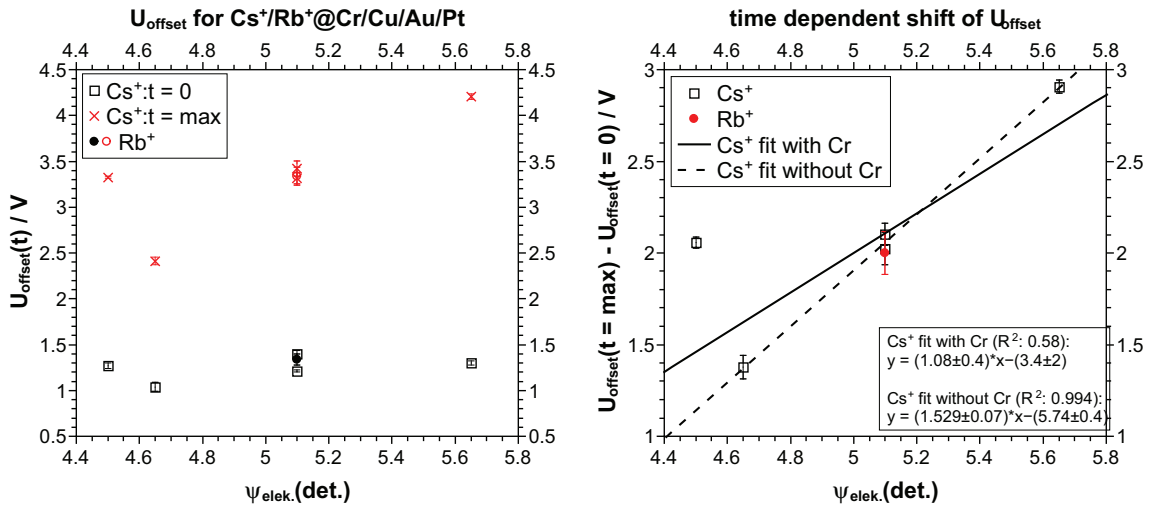


Abbildung 9.2.: Vergleich der Spannungsoffsets und Offsetverschiebungen, die aus den Strom-Spannungs-Kennlinien von Cs^+/Rb^+ @Metallfilme auf D263T gewonnen wurden (Tab. 9.1 und Abb. 9.1).

Tabelle 9.2.: Schmelzpunkt bei Normaldruck, sowie Sublimationstemperatur (s) bzw. Siedepunkt (l) der Alkalimetalle bei verschiedenen Drücken. [1,49]

	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{melt}} (1.013 \text{ mbar}) / ^\circ\text{C}$	180.5	97.8	63.5	39.3	28.5
$T_b(1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}) / ^\circ\text{C}$	341.1 (l)	149.9 (l)	85.7 (l)	54.8 (l)	41.5 (l)
$T_b(1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}) / ^\circ\text{C}$	297.4 (l)	119.1 (l)	59.5 (s)	30.9 (s)	18 (s)
$T_b(1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}) / ^\circ\text{C}$	259.6 (l)	93.0 (s)	37.3 (s)	10 (s)	-1 (s)
$T_b(1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}) / ^\circ\text{C}$	171.9 (s)	33.0 (s)	-15 (s)	-37 (s)	-47 (s)

Am Beispiel des Experiments $\text{Cs}^+@\text{Au}\#1$ wurde die Zeitabhängigkeit genauer betrachtet. Während des 63 h-Langzeitbombardements sank der Rückseitenstrom mit der Zeit von etwa 11.6 nA auf 11.05 nA (Abb. 9.3). Allerdings schwankte die Emissionsstärke des Emitters, wodurch dieser Abfall durch einen Abfall des Rückseitenstroms überlagert wurde. Wie in Abschnitt 8.7 erklärt, hängt der Rückseitenstrom auch im sogenannten „linearen Bereich“ von BIIT noch leicht vom Blindstrom ab.

Daher wurde der Rückseitenstrom als Funktion des Blindstroms aufgetragen, um die beiden Effekte zu trennen (Abb. 9.4). Hierbei fällt auf, dass der Rückseitenstrom in den ersten sieben Stunden des Experiments eine andere Abhängigkeit vom Blindstrom zeigt als danach. Es wird nach sieben Stunden ein zeitlich nahezu konstanter Rückseitenstrom erhalten, der ausschließlich vom Blindstrom abhängt (horizontale Bewegung).

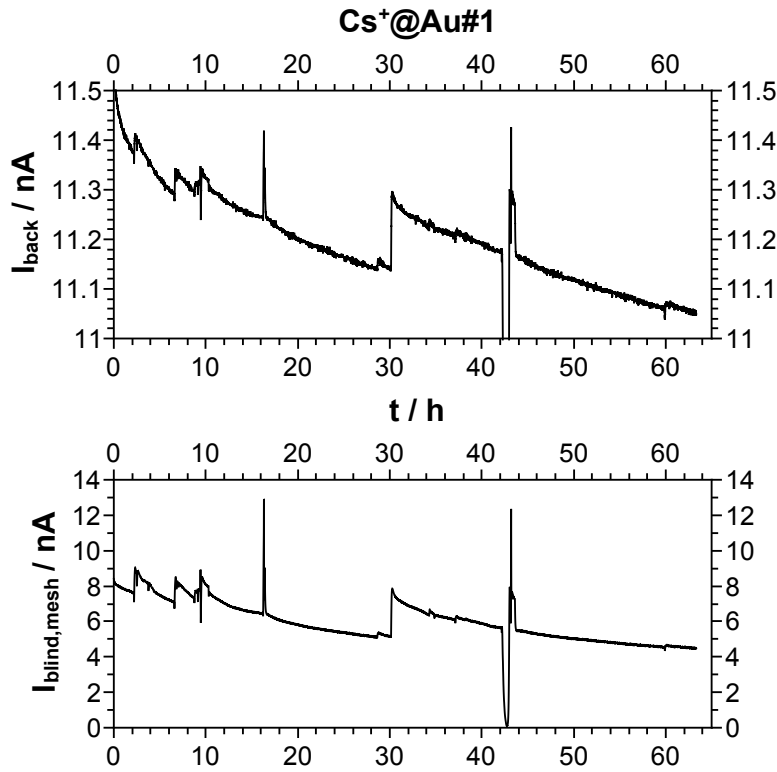


Abbildung 9.3.: Zeitabhängiger Rückseitenstrom I_{back} (oben) und Blindstrom $I_{\text{blind,mesh}}$ an einem Netz im Strahlengang (unten) für das Langzeitbombardement $\text{Cs}^+ @ \text{Au} \# 1$.

Die vertikale Bewegung zu Anfang hin wird somit als Modifikation der Probe interpretiert.

Innerhalb der ersten sieben Stunden wurden 0.29 mC an Cs^+ -Ionen auf einer Fläche von 0.503 cm^2 neutralisiert. Eine $\text{Au}(100)$ -Oberfläche hat basierend auf Dichte, Atomgewicht und Form der Elementarzelle etwa $1.2 \cdot 10^{15}$ Oberflächenatome pro cm^2 , wohingegen eine $\text{Cs}(100)$ -Oberfläche nur etwa $2.7 \cdot 10^{14}$ Atome pro cm^2 aufweist.^[49] Eine Monolage Caesiumatome benötigt daher zur Neutralisation $0.043 \frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}$, sodass nach sieben Stunden etwa 13.4 Monolagen auf der beschossenen Fläche von 0.5 cm^2 abgeschieden worden sind. Relativ zu der Packungsdichte der darunterliegenden Goldgitteratome wurden 3 Monolagen abgeschieden. Da der Spannungsoffset mit der Zeit steigt, d.h. beschichtete Oberflächenteile schlechter erreichbar sind, könnte es sein, dass dieser Effekt Inhomogenitäten in der Beschichtung durch laterale Ablenkung ausgleicht.

Die Beschichtung von den Halbleitern Germanium und Silizium mit Alkalimetallfilmen (Na, K, Cs) wurde 1969 von R.E. Weber untersucht.^[97] Dort wird beobachtet, dass die elektronische Austrittsarbeit der beschichteten Probe absinkt und nach etwa 1

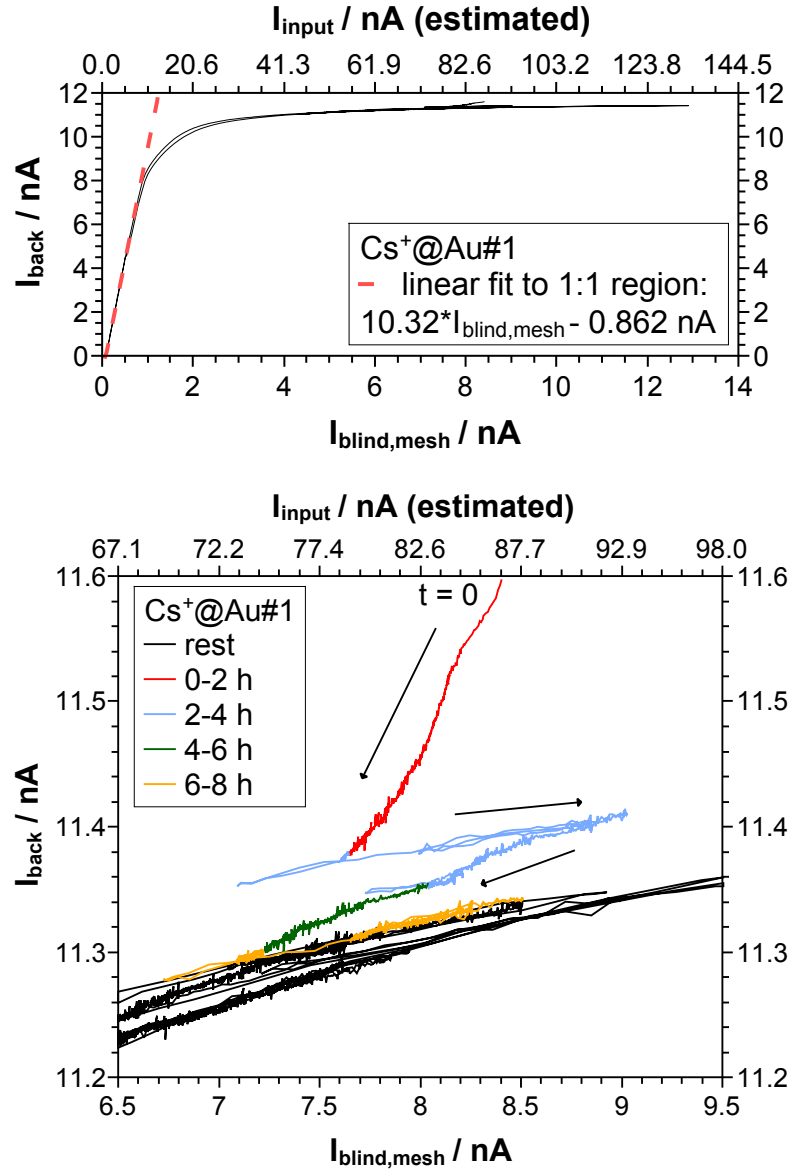


Abbildung 9.4.: Auftragung des Rückseitenstroms I_{back} als Funktion des Blindstrom $I_{\text{blind,mesh}}$. Um zu prüfen, wie der Rückseitenstrom vom Blindstrom abhängt, wurde der Emitter heruntergekühlt und wieder erhitzt. Durch lineare Anpassung des vorderen linearen Bereichs kann auf I_{input} zurückgeschlossen werden (vgl. Abb. 8.13). Unten ist der Bereich der Kurve gezeigt, in welchem der Rückseitenstrom sich in den ersten 7 h sehr stark änderte.

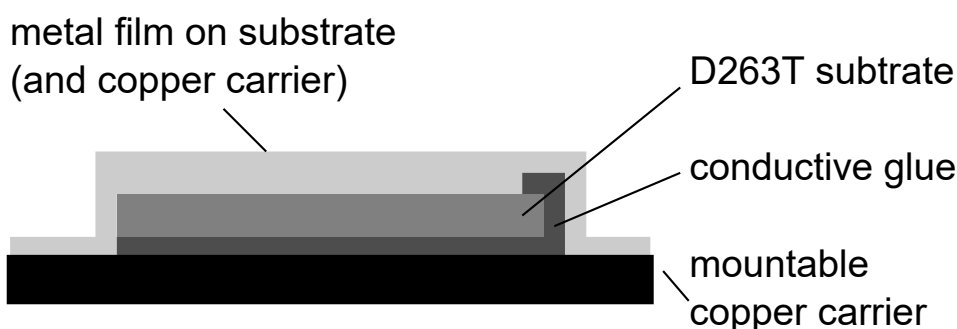


Abbildung 9.5.: Skizze der Probengeometrie für die Metalldünnsfilme auf D263T-Gläsern.

Monolage Alkaliatome bezüglich der Dichte des Substratgitters (ca. $7 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$) den Wert des Alkalimetalls erreicht. Dies deckt sich somit mit der Beobachtung, dass nach Abscheiden von etwa 3 Monolagen bzgl. Gold ($1.2 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$) ein zeitlich konstanter Spannungsoffset erreicht wird und die vertikale Bewegung in Abb. 9.4 aufhört. In beiden Fällen wurden zu dem Zeitpunkt somit etwa 10 Monolagen Alkalimetall (bzgl. derer Packungsdichte) abgeschieden.

Wird der Ionenstrahl für einen Tag blockiert und anschließend die Probe erneut untersucht, so fließt mit 11.09 nA etwa 1% weniger Strom als vorher (ca. 11.2 nA). Während dieser 24-stündigen Pause muss daher entweder der Widerstand oder der Spannungsoffset gestiegen sein. Nach etwa einer Stunde Beschuss wird wieder der vorherige Gleichgewichtszustand erreicht, was bei ca. 11.1 nA Rückseitenstrom somit 0.04 mC und damit einer weiteren Monolage Cs (bzgl. Alkalipackungsdichte) entspricht.

9.2. K^+ @100 nm Pt/Au/Cu auf D263T-Glas und K^+ @Ag

Im vorigen Abschnitt wurde gesehen, dass bei Cs^+ und Rb^+ -Beschuss eines Metallfilms der Spannungsoffset mit der Zeit steigt. Die Höhe der Verschiebung korrelierte dabei leicht mit der Höhe der anfänglichen elektronischen Austrittsarbeit. Der anfängliche Spannungsoffset hing jedoch nicht vom verwendeten Metallfilm ab. Um die genannten Probleme mit dem Siedepunkt- und der Schmelztemperatur des Alkalifilms zu vermeiden, wurde auf eine Probentemperatur von 40 °C und K^+ gewechselt.

Um den Probenpräparationsprozess zu vereinfachen, wurde das D263T-Substrat nicht mehr rundherum mit dem Metallfilm bedampft und dann aufgeklebt. Stattdessen wurde es zuerst auf einen Kupferträger geklebt und mit dem leitfähigen Kleber ein Pfad zur Substratoberfläche gelegt. Anschließend wurden die Oberflächen von Substrat- und Kupferträger gemeinsam mit einem Film bekannter Dicke (100 nm Film) bedampft

(Abb. 9.5). Zusätzlich kam als Probe eine massive, polierte, polykristalline Silberplatte zum Einsatz. Der Maskendurchmesser war in der Regel 6 mm.

Bei den ersten vier Experimenten $\text{K}^+ @ \text{Pt}\#1 / \text{Au}\#1 / \text{Cu}\#1 / \text{Cu}\#2$ wurden zunächst die zu kontrollierenden Messparameter und zu erwartenden Beobachtungen erkundet. Die Probe wurde für ca. 4 h bei 100 °C ausgeheizt, bevor der Emitter auf die Betriebstemperatur von ca. 800 °C erhitzt wurde. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Massenetz wurde immer identisch gewählt und jeweils die erste Strom-Spannungskennlinie der Probe mit den Fokusspannungen der vorigen Probe gemessen, bevor anschließend neu fokussiert wurde.

Es wurde beobachtet, dass der anfängliche Spannungsoffset anscheinend vom Elektrodenmaterial abhängt und sich U_{offset} anfangs zeitlich schnell ändert. Allerdings war die Reproduzierbarkeit zwischen Cu#1 und Cu#2 unzufriedenstellend (Anfangsoffset $2.23 \pm 0.1 \text{ V}$ vs. $1.338 \pm 0.04 \text{ V}$). Daher wurde für die darauf folgenden Messungen versucht, auch die thermische Vorgeschichte von Emitter und Probe vergleichbar zu gestalten. Es wurde daher folgendes allgemeines Messprogramm gefahren:

1. Nach Einbau der Probe und Einschalten der Pumpen wird das Programm gestartet und zunächst ca. 60 min gewartet, um Hochvakuum zu erreichen.
2. Die Probe wird auf 100 °C geheizt und der Emitterheizstrom in einer Rampe von 2 A auf 6.1 A (50 mA/min) erhöht. Dies entspricht einer Änderung von Raumtemperatur auf ca. 858 °C innerhalb von 1.7 h. Diese Aufheizphase endet ca. 4 h. Währenddessen wird ein niedriges Feld von 5 V/cm vor dem Emitter angelegt ($U_{\text{rep}} = 2 \text{ V}$, $U_{\text{abstract}} = -3 \text{ V}$) und die Ionenoptik blockiert ($U_{L2} = U_{L5} = +1500 \text{ V}$, $U_{RF} = +200 \text{ V}$, $U_{\text{back}} = +9 \text{ V}$).
3. Dann wird 40 °C als Zieltemperatur für die Probe eingestellt und der Emitterheizstrom auf 5.8 A reduziert. Experimentell wird beobachtet, dass die gemessene Emittertemperatur dabei nicht sinkt, sondern in der Regel steigt (877 °C). Dies könnte daran liegen, dass die maximale Heizleistung $P = U_{\text{max}} \cdot I = RI^2$ auf 56 W bzw. 60 W limitiert wurde und im vorigen Schritt ggf. aufgrund einer ungünstigen Widerstandshöhe nicht voll ausgenutzt wurde. Die Ionenoptik blieb währenddessen wie oben blockiert, während der Emitter wahlweise einem niedrigen Feld von 5 V/cm oder dem Feld zum Zeitpunkt der Messung von 2000 V/cm (Pt#7 und Ag#1 bis Ag#7, $U_{\text{rep}} = 10 \text{ V}$, $U_{\text{abstract}} = -1990 \text{ V}$) ausgesetzt war. Das Ende dieses Kühlschritts wurde zunächst auf $t = 90 \text{ min}$ festgelegt und ab Pt#5 automatisch solange gewartet, bis die Probentemperatur konstant bei 40 °C war (ca. 4 h).

4. Anschließend erfolgte automatisiert die Messung von 20 Strom-Spannungs-Kennlinien. Es wurde jeweils eine Spannungsrampe $U_{rep} = 10, 11, \dots, 15$ V bei $U_{back} = +6$ V und $U_{rep} = 10, 15, \dots, 30$ V bei $U_{back} = +0$ V gefahren und bei jeder Spannung 30 s gewartet. Der Strom der letzten 5 s wurde gemittelt und als Messwert gespeichert. Jede Kennlinie benötigt somit etwa 5 min.
5. Danach wurde die Probe abwechselnd für eine Stunde bombardiert ($U_{rep} = 30$ V ohne 3 G Ω -Widerstand) und wie zuvor eine Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen. Der 3 G Ω -Widerstand wurde hierbei mittels Relais kurzgeschlossen, um die deponierte Ladung pro Zeit zu maximieren. Da die Elektrode sich dadurch allerdings nicht aufladen kann, wäre es denkbar, dass es geringfügig zum Sputtern des Metallfilms bzw. der abgeschiedenen Alkalimetallschicht kommen könnte.

Soweit möglich, wurden immer dieselben Fokusspannungen verwendet: Für Pt#2 bis Pt#5 wurden die Spannungen von Cu#2 verwendet, für Pt#6 bis Ag#2 die Spannungen von Pt#6 und für Ag#3 bis Ag#5 der Spannungssatz von Ag#3. Die Neufokussierungen wurden durch Reparaturen nötig, da die Emitterheizung durchbrannte (am Ende von Pt#5) bzw. es einen Kurzschluss in der Ionenoptik gab (am Ende von Ag#2). Der Druck bei den Messungen betrug zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ mbar und $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Diese automatische Routine sollte den Einfluss des Experimentators auf die Messung minimieren und so die Reproduzierbarkeit verbessern. Da die automatisierte Routine anfangs noch kleinere Programmierfehler enthielt, kam es gelegentlich zu Abweichungen von dem obigen Programm: Bei Pt#2 wurde der Heizstrom des Emitters zunächst zu weit verringert, während sich aufgrund eines Programmhängers bei Pt#3 und Pt#7 die Phase vor Beginn der Strom-Spannungs-Kennlinien um 1 h bzw. 6 h verlängert hat. Die gemessenen Temperatur-Zeit-Kurven während des Aufheizens sind im Anhang ab Seite 347 gezeigt.

Wie auch zuvor beim Cs^+ und Rb^+ -Beschuss wird beobachtet, dass der Spannungsoffset mit der Zeit steigt. Dies ist in Abb. 9.6 am Beispiel für die Messung Pt#3 an einem 100 nm Platinfilm und die erste Messung Ag#1 an der massiven Silberelektrode gezeigt. Eine Zusammenstellung aller Messkurven befindet sich im Anhang.

Der zeitliche Verlauf entspricht näherungsweise einer Logarithmus-Funktion und ist bei einer Auftragung U_{offset} gegen $\log_{10}(Q/mC)$ linear (Abb. 9.6 oben). Wird ausreichend viel Ladung deponiert (bzw. ausreichend lang gewartet), so geht der Spannungsoffset in eine Sättigung: Im Falle von Ag#1 ändert sich beispielsweise der Offset von anfangs 2.73 ± 0.1 V zu 4.797 ± 0.08 V nach ca. 4 mC, während die Steigung der Kennlinie $\sigma = 0.31373 \pm 0.001$ nS und die Emittertemperatur $T_{emitter} = 806.7 \pm 2.5$ °C

Tabelle 9.3.: Atomdichte einer (100)-Oberfläche von Kalium und der Detektormaterialien, sowie die darauf bezogene Zahl an abgeschiedenen Monolagen n_{ML} an Kalium für $Q = 0.1 \text{ mC}$ ($6.25 \cdot 10^{14}$ Atome) und einem Flächendurchmesser von 6 mm ($A = 0.283 \text{ cm}^2$). Zusätzlich ist die Kantenlänge a der kubischen Elementarzelle angegeben, die aus der Dichte und Molmasse berechnet wurden.^[49]

Material	a_{cell} / pm	ρ_{atom} / (Atome / cm^2)	n_{ML} bei $Q = 0.1 \text{ mC}$	n_{ML}^K / n_{ML}^i
Cu(100)	362	$1.53 \cdot 10^{15}$	0.409	4.35
Au(100)	408	$1.20 \cdot 10^{15}$	0.519	3.42
Ag(100)	409	$1.20 \cdot 10^{15}$	0.522	3.40
Pt(100)	392	$1.30 \cdot 10^{15}$	0.481	3.69
K(100)	533	$3.52 \cdot 10^{14}$	1.78	1

über die gesamte Messdauer von 58 h (8 mC) konstant bleibt (siehe auch Abb. A.8 im Anhang, Seite 355).

Als Kenngrößen für die Messungen wird im Folgenden der Anfangsoffset $U_{\text{offset}}(t = 0)$ und die Höhe der Verschiebung $\Delta U_{\text{offset}} = U_{\text{offset}}(t = \text{max}) - U_{\text{offset}}(t = 0)$ betrachtet. Sie sind in Tab. 9.4 und Tab. 9.5 tabellarisch und in Abb. 9.7 und 9.8 graphisch dargestellt.

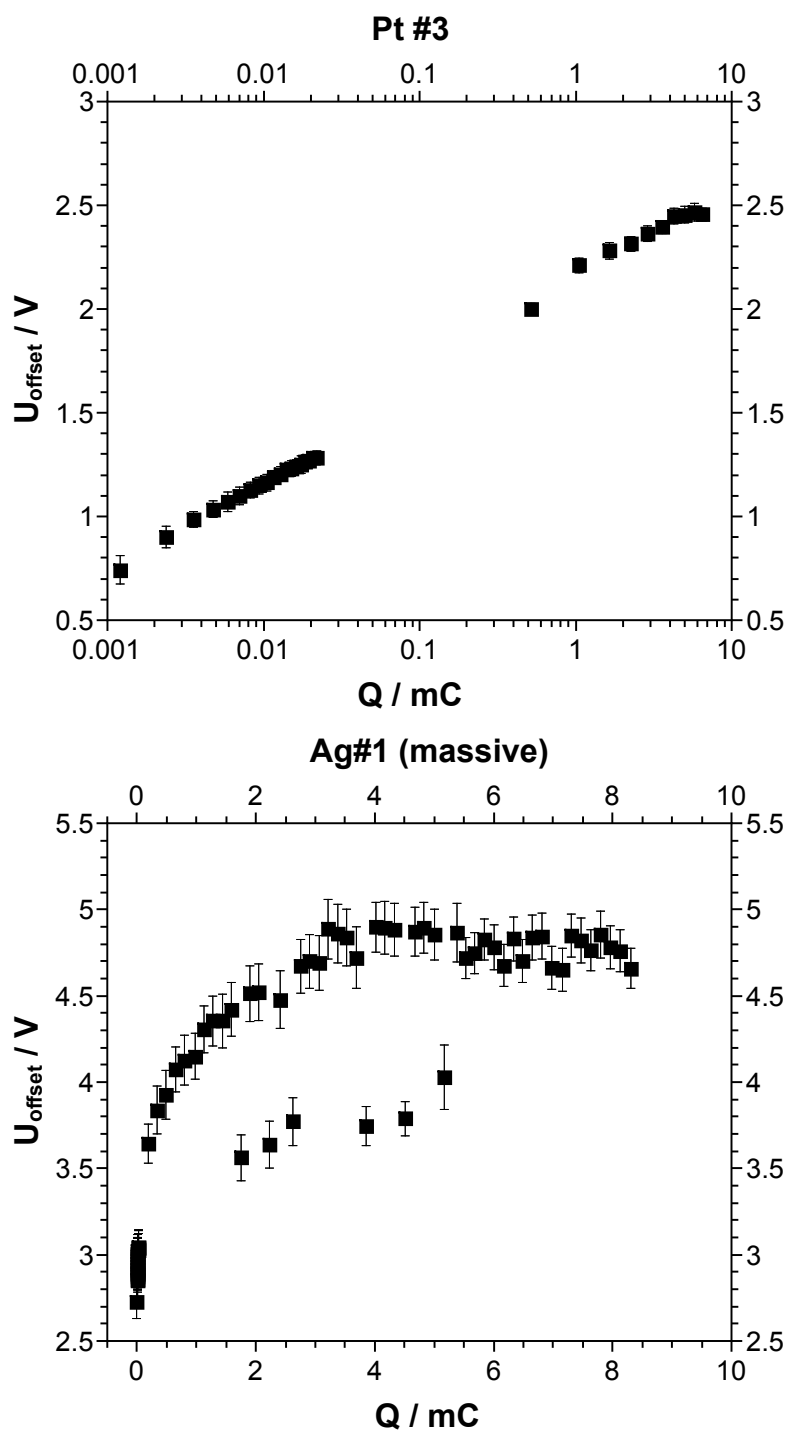


Abbildung 9.6.: Zeit- bzw. Ladungsabhängiger Spannungsoffset für den 100 nm Film Pt#3 und die massive Silberelektrode Ag#1 (K^+ -Beschuss). Oben lineare Darstellung, unten logarithmische. Der zeitliche Punktabstand im vorderen Bereich entspricht 5 min, im hinteren Langzeitbombardement-Bereich 1 h 5 min.

Tabelle 9.4.: Gemessene Offsets für K@Metallfilme zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Messung. Es ist jeweils der Spannungsoffset zu Beginn der Messung, nach den 20 Strom-Spannungs-Kennlinien (ca. 20 μC bzw. 100 min) und am Ende der Messung angegeben. Zum Zeitpunkt des letzten Messwerts wurde insgesamt die Ladung Q_{max} neutralisiert. Auf Basis des Verlaufs der linear aufgetragenen Offset-Ladungs-Kurven wurde abgeschätzt, ob der Spannungsoffset bereits seinen Sättigungswert erreicht hat. Die Abfolge der Proben ist chronologisch und die Trennlinien sollen an einen Wechsel der Fokusspannungen erinnern.

Bei den mit * markierten Proben ist der Offset für $t = 0$ nicht automatisch, sondern im Rahmen der Fokussierung von Hand bestimmt worden. Sie könnten daher zu hoch sein. Im Falle von Ag#5 ($^{\circ}$) handelt es sich aufgrund eines Programmhängers um den Wert nach sechs Kennlinien (30 min) statt 20. Im Falle von Pt#7 (\wedge) ist die neutralisierte Ladung trotz ähnlicher Experimentdauer so niedrig, da dort beim Langzeitbombardement der 3 G Ω -Widerstand nicht kurzgeschlossen wurde ($U_{\text{rep}} = 30 \text{ V}$). Bei Ag#3 (\wedge) wurde mit $U_{\text{rep}} = 190 \text{ V}$ und aktivem 3 G Ω -Widerstand beschossen. Bei Pt#4 betrug die Proben temperatur bei Messung des Anfangsoffsets 49 $^{\circ}\text{C}$ statt 40 $^{\circ}\text{C}$.

Probe	$U_{\text{offset}} / \text{V}$			$Q_{\text{max}} / \text{mC}$	Sättigung?
	$t = 0$	$t = 100 \text{ min}$	$t = \text{max}$		
Pt#1*	1.263 ± 0.01	-	2.458 ± 0.04	3.203	ggf.
Au#1	1.557 ± 0.05	-	3.055 ± 0.05	2.888	ja
Cu#1 a	(1.5 ± 0.3)	-	2.96 ± 0.1	1.125	nein
Cu#1 b	2.23 ± 0.1	-	2.96 ± 0.1	1.125	nein
Cu#2	1.338 ± 0.04	-	2.779 ± 0.05	2.727	ja
Pt#2	1.271 ± 0.08	1.577 ± 0.02	2.614 ± 0.02	2.742	ggf.
Pt#3	0.742 ± 0.07	1.284 ± 0.03	2.457 ± 0.03	6.493	ja
Pt#4	0.686 ± 0.06	1.080 ± 0.04	2.167 ± 0.05	6.148	ja
Pt#5	1.11 ± 0.2	1.448 ± 0.06	2.370 ± 0.03	8.579	ja
Pt#6*	1.30 ± 0.05	2.107 ± 0.04	3.503 ± 0.07	3.879	ggf.
Pt#7	2.74 ± 0.1	3.34 ± 0.1	4.225 ± 0.09	0.553^{\wedge}	nein
Ag#1	2.73 ± 0.1	3.04 ± 0.1	4.76 ± 0.1	8.127	ja
Ag#2	3.543 ± 0.06	3.779 ± 0.04	5.20 ± 0.2	2.974	ja
Ag#3*	2.764 ± 0.08	2.817 ± 0.09	2.04 ± 0.1	1.693^{\wedge}	-
Ag#4	1.40 ± 0.1	1.83 ± 0.1	3.21 ± 0.3	33.84°	ja
Ag#5 $^{\circ}$	2.35 ± 0.1	$> 2.770 \pm 0.08^{\circ}$	4.59 ± 0.04	1.182	ja

Tabelle 9.5.: Verschiebung ΔU_{offset} des Spannungsoffset nach 20 Messpunkten bzw. am Ende der Messreihe (Sättigung). Die Laufzeit des Emitters ($T \approx 800^\circ\text{C}$) vor Beginn der Offsetbestimmung und am Ende der Messreihe sowie das Feld E vor dem Emitter während des Aufheizens sind angegeben. Im Falle der mit # markierten Messungen Pt#2 und Pt#5 kam es aufgrund eines Programmfehlers zu einem Temperatureinbruch auf 400°C bzw. 760°C , weswegen die thermische Historie des Emitters ungenau definiert ist. Es wurde daher der Zeitraum angegeben, bei dem der Emitter kontrolliert bei ca. 800°C war.

Probe	$\Delta U_{offset} / \text{V}$		Emitterlaufzeit / h			
	bis $t = 100 \text{ min}$	bis $t = \text{max}$	Q_{max} / mC	Anfang	Ende	$E / \frac{\text{V}}{\text{cm}}$
Pt#1*	-	1.195 ± 0.04	3.203			
Au#1	-	1.498 ± 0.07	2.888	5	14	2000
Cu#1 a	-	(1.46 ± 0.32)	1.125	< 3?	+11.2	10
Cu#1 b	-	0.73 ± 0.14	1.125	< 3?	+11.2	10
Cu#2	-	1.441 ± 0.06	2.727	ca. 3	ca. 12	10
Pt#2	0.306 ± 0.08	1.343 ± 0.08	2.742	2#	10#	5
Pt#3	0.542 ± 0.08	1.715 ± 0.08	6.493	ca. 6.5	20	5
Pt#4	0.394 ± 0.07	1.481 ± 0.08	6.148	5.5	18	5
Pt#5	0.338 ± 0.2	1.26 ± 0.2	8.579	3 bzw. 10.7#	+19	5
Pt#6*	0.807 ± 0.06	2.203 ± 0.09	3.879	5.5	18	5
Pt#7	0.60 ± 0.1	1.49 ± 0.1	0.553^\wedge	ca. 11.5	33	2000
Ag#1	0.31 ± 0.1	2.03 ± 0.1	8.127	8	66	2000
Ag#2	0.236 ± 0.07	1.66 ± 0.2	2.974	8	40	2000
Ag#3*	0.05 ± 0.1	-0.72 ± 0.1	1.693	5.5	20	2000
Ag#4	0.43 ± 0.1	1.81 ± 0.3	33.84°	8.5	116	2000
Ag#5	$0.42 \pm 0.1^\circ$	2.24 ± 0.1	1.182	6	22	2000

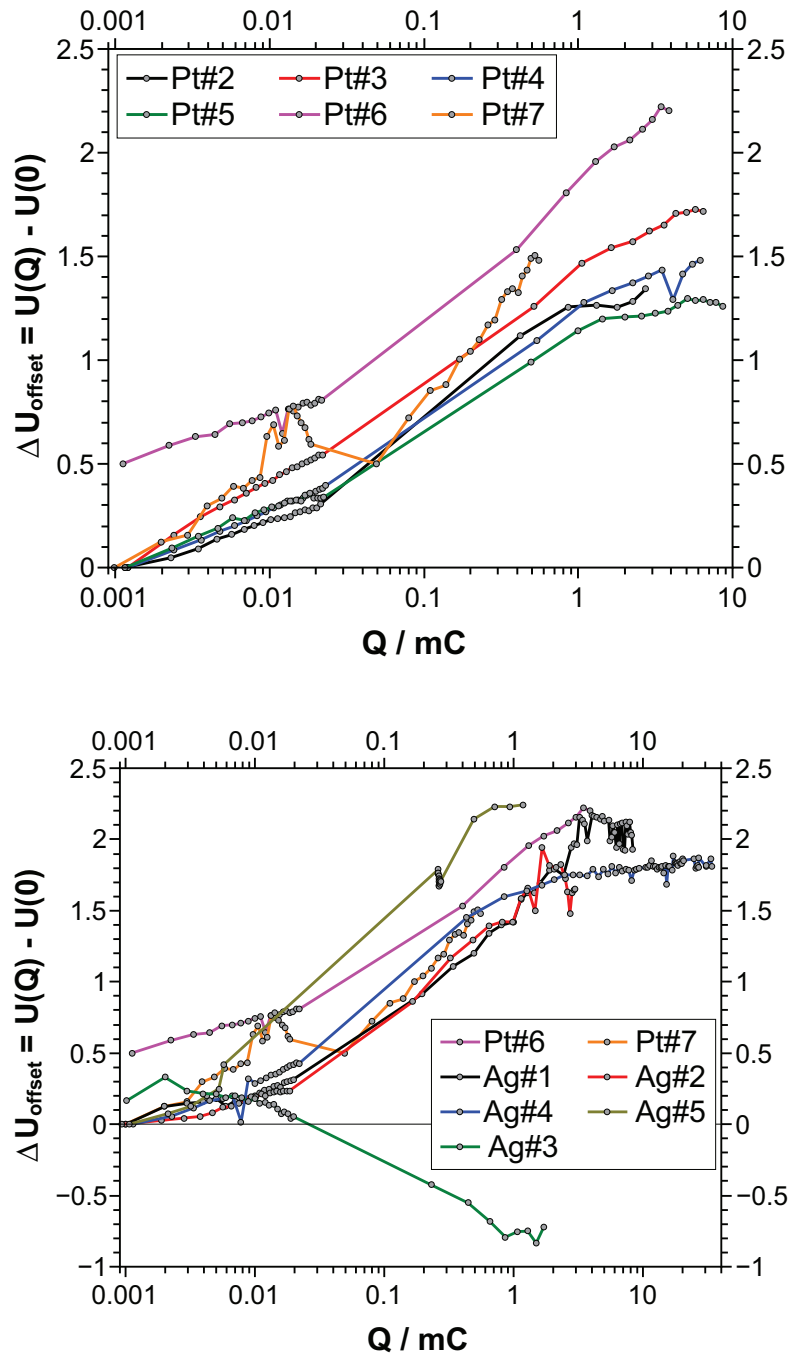


Abbildung 9.7.: Relative Spannungsoffsets $\Delta U_{\text{offset}} = U_{\text{offset}}(t = \text{max}) - U_{\text{offset}}(t = 0)$ für die Messungen an 100 nm Pt-Filme und der massiven Silberelektrode mit K^+ . Der Übersichtlichkeit halber wurden für die Darstellung bei Ag#1 und Ag#4 jeweils einige Ausreißer im Sättigungsbereich entfernt (vgl. kompletten Datensatz im Anhang).

9.2.1. Zeitabhängigkeit

Der Spannungsoffset ändert sich bereits innerhalb der ersten 20 Messpunkte um etwa 0.4 V (5 min bzw. 1 μ C pro Messpunkt). Die maximale Verschiebung beträgt für Platin im Mittel 1.6 ± 0.3 V und für Ag 1.9 ± 0.3 V (Abb. 9.7). In allen Fällen zeigt die Offset-Ladungs-Kurve einen logarithmischen Verlauf. Zum Erreichen des Sättigungsplateaus waren bei den Platinmessungen (außer Pt#6) etwa 1.5 mC nötig, während bei Pt#6 und den Silber-Messungen etwa 3 mC nötig waren. Dies entspricht 7 Monolagen an Kalium bzgl. der Packungsdichte an Platin sowie 16 Monolagen bzgl. Silber (vgl. Tab. 9.3 auf Seite 190). Relativ zur Packungsdichte von Kalium erhöht sich die Zahl an Lagen ungefähr um einen Faktor 3.5.

Fünf von sechs Platin-Messungen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die Kurve für Pt#6 ist um 0.5 V nach oben versetzt, da bei der dortigen Neubestimmung der Fokusspannungen ein entsprechend niedrigerer Anfangsoffset gemessen wurde. Pt#7 zeigt einen leicht abweichenden Kurvenverlauf, wobei die dortigen experimentellen Unterschiede das Aufheizen mit 2 kV/cm Feld und das Langzeitbombardement mit eingeschaltetem 3 G Ω -Widerstand sind. Besonders ist hierbei allerdings, dass die Offsetverschiebung von Pt#7 bei ähnlicher Laufzeit, aber niedriger Ladung (0.55 mC, 33 h), ähnlich hoch ausfällt wie bei z.B. Pt#3 (6.5 mC, 20 h).

Diese Beobachtung kann als Indiz dafür gesehen werden, dass die Ursache der zeitlichen Offset-Verschiebung möglicherweise auf der Seite des Emitters liegt. Hierfür spricht auch, dass die Verschiebung bei Platin und Silber ähnlich hoch ausfällt, obwohl basierend auf der elektronischen Austrittsarbeit ein Unterschied von etwa 1 V erwartet werden würde ($\Psi_e(\text{Pt}) - \Psi_e(\text{K}) = 3.35$ eV und $\Psi_e(\text{Ag}) - \Psi_e(\text{K}) = 1.96$ eV mit $\Psi_e(\text{K}) = 2.3$ eV).^[67] Auch für Kupfer (Cu#2) und Gold (#1) wird eine Verschiebung von 1.4 V bis 1.5 V beobachtet, die ähnlich der mittleren Verschiebung für Pt von 1.6 ± 0.3 V ist.

Bei den Silbermessungen wird beobachtet, dass Ag#3 ungewöhnlicherweise einen sinkenden Spannungsoffset zeigt. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht bekannt. Ag#5 erreicht ähnlich wie Pt#7 den Sättigungswert bei vergleichsweise wenig Ladung. Die Emitterlaufzeit betrug zu dem Zeitpunkt 22 h (16 h Bombardement), im Vergleich zu beispielsweise Ag#1 mit 27 h Laufzeit bzw. 19 h Bombardementzeit und Pt#7 mit 33 h Laufzeit und 22 h Bombardement. Wie in Tab. 9.4 erwähnt, hing das Messprogramm beim Ag#5 Experiment für etwa 10 h bei 25 V und aktiviertem 3 G Ω -Widerstand fest. Die Bombardementbedingungen waren somit etwas anders und vergleichbar mit Pt#7 (Standard war 30 V ohne Widerstand und somit ohne Oberflächenaufladung). Auch hatte die beschossene Fläche bei Ag#5 ausnahmsweise 4 mm statt 6 mm Durchmesser.

Da die Fläche nur etwa halb so groß war, wäre bei einem Effekt aufgrund Beschichtung der Detektorplatte zu erwarten gewesen, dass die Hälfte der Ladung ausreicht. Die Sättigung bei Ag#5 ist nach etwa 0.7 mC erreicht, bei den anderen Silberexperimenten z.B. Ag#1 hingegen erst bei 3 mC (Faktor 4). Die nötige Emitterlaufzeit und Bombardementzeit ist hingegen sehr ähnlich.

Der Wechsel der Fokussierung nach Ag#2 und der Emitterheizung (plus Fokussierung) nach Pt#5 wirkt sich in der Zeit- bzw. Ladungsabhängigkeit der Offsetverschiebung nicht sonderlich aus: Der Verlauf von Ag#4 ähnelt dem von Ag#1 und Ag#2 und der Verlauf von Pt#6 (nach Parallelverschiebung nach um 0.5 V nach unten) dem von Pt#2 bis Pt#5.

9.2.2. Anfangsoffsets

In Abb. 9.8 sind die anfänglichen Spannungsoffsets als Funktion der (angenommenen) elektronischen Austrittsarbeit des Metallfilms, der Emittertemperatur und der Laufzeit des Emitters angegeben (d.h. der Zeit, die er sich seit dem Aufheizen bei ca. 800 °C befand). Zwischen dem anfänglichen Spannungsoffset und den beiden Emitterparametern kann kein eindeutiger Zusammenhang erkannt werden.

Aufgetragen gegen die elektronische Austrittsarbeit zeigt sich jedoch ein Trend. Der anfängliche Spannungsoffset scheint zu sinken, wenn die Austrittsarbeit des Detektors steigt: Von Silber (Mittelwert: 2.56 ± 0.02 V, $\Psi_e(\text{Ag}) = 4.26$ V) über Kupfer (Cu#1b: 1.06 ± 0.06 V, $\Psi_e(\text{Cu}) = 4.65$ V) und Gold (Au#1: 1.56 ± 0.05 V, $\Psi_e(\text{Au}) = 5.1$ V) nach Platin (Mittelwert ohne Pt#7: 2.2 ± 0.1 V, $\Psi_e(\text{Pt}) = 5.65$ V). Dies entspräche einem linearen Zusammenhang $U_{\text{offset}}(t = 0) = (7 \pm 1) \text{ V} - (1 \pm 0.2) \cdot \Psi_e(\text{det.})$. Andererseits könnten auch die Messpunkte bei niedrigem Ausheizfeld (Pt#1 bis Pt#6, Cu und Au) eine Gruppe um ca. 1 V bilden, während alle Messpunkte bei hohem Feld um 2.5 V herum liegen.

Die Messwerte streuen für Pt#2 bis Pt#6 in einem Bereich von unterhalb eines Volts und somit vergleichsweise gering, wohingegen die Messwerte für Silber bis zu zwei Volt Unterschied zeigen. Es ist nicht geklärt, ob die schlechtere Reproduzierbarkeit durch das höhere Feld von 2000 kV/cm (für Pt#7 bis Ag#5) statt 5 V/cm beim Ausheizen erzeugt wird oder ob der Zustand der polykristallinen, polierten Silberoberfläche von Messung zu Messung stark schwankt. Im Vergleich zu den anderen Platinmessungen, weist der Emitter bei Pt#7 eine etwa doppelt so hohe Ausheizzeit bei zusätzlich erhöhtem Feld auf (Tab. 9.5), was möglicherweise das Ausreißen dieses Punktes erklärt. Bei der Messung am Film Cu#1 wies der erste gemessene Spannungsoffset einen sehr hohen

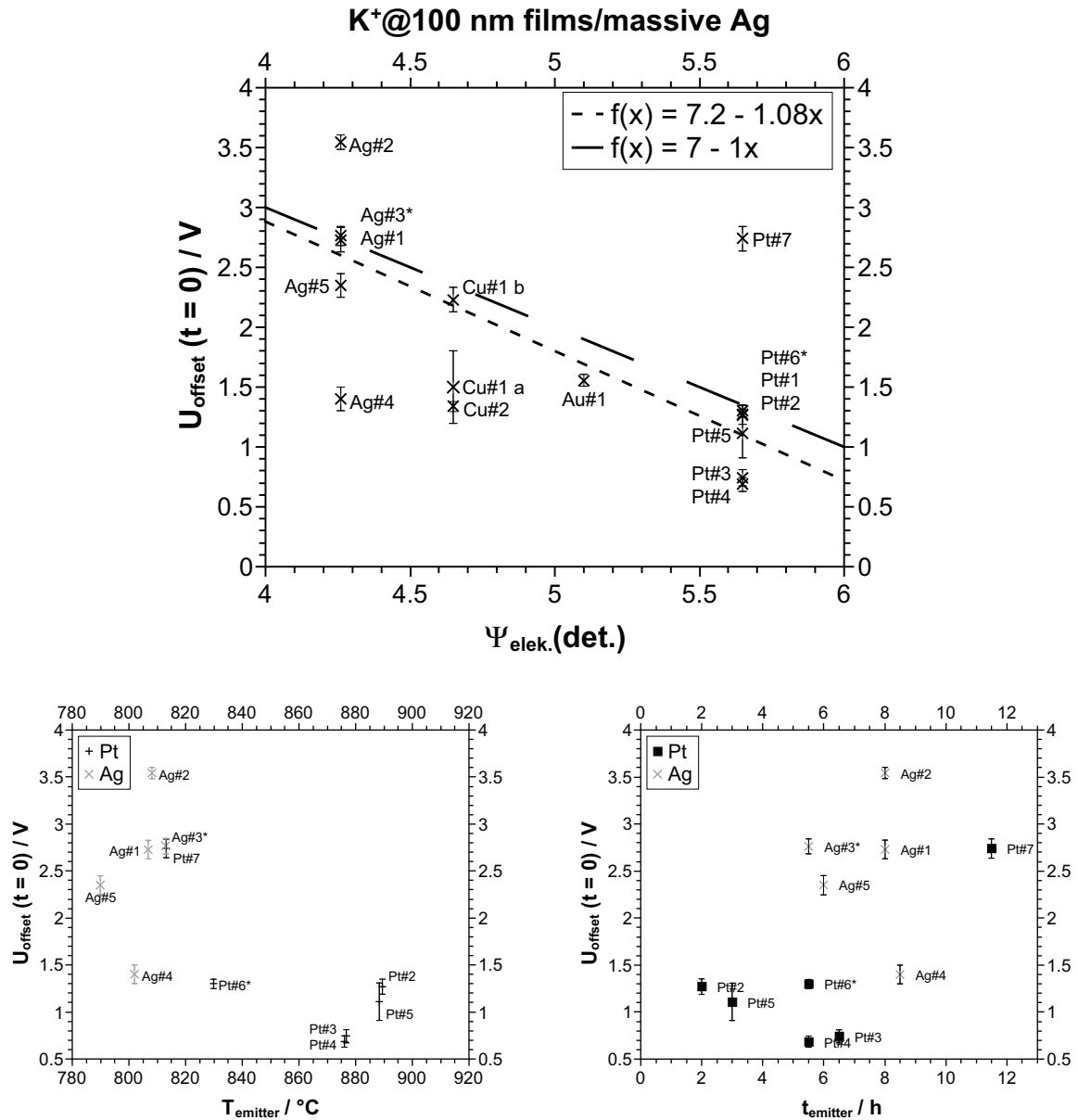


Abbildung 9.8.: Spannungsoffsets $U_{\text{offset}}(t=0)$ zu Beginn der Messungen an 100 nm Pt-Filme und der massiven Silberelektrode mit K^+ , aufgetragen als Funktion der elektronischen Austrittsarbeit des Detektormaterials, der Emittertemperatur und der Laufzeit des Emitters (d.h. der Zeit, die er sich seit dem Aufheizen bei ca. 800 $^\circ\text{C}$ befand). Der Wechsel der Emittterheizung nach Pt#5 bewirkte, dass alle nachfolgenden Messungen bei niedrigeren Emittertemperaturen stattfanden.

Fehler auf und war vergleichsweise niedrig (siehe auch Anhang Abb. A.2), weswegen stattdessen der direkt darauffolgende Messwert Cu#1b betrachtet wird.

9.2.3. Aufheizen der Probe

Wie zuvor in Tab. 9.2 beschrieben wird für Kalium erwartet, dass die Sublimationstemperatur im vorliegenden Druckbereich etwa bei 60 °C bis 86 °C liegt. Die Probe Pt#7 wurde daher hochgeheizt und der Spannungsoffset als Funktion der Proben­temperatur beobachtet. Der Offset betrug zu Beginn der temperaturabhängigen Messung 3.964 ± 0.03 V. Die Probe wurde auf die Zieltemperatur erhitzt (ca. 8 min bis 16 min) und nach insgesamt 60 min Wartezeit eine Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen. Während dieser Wartezeit wurde die Ionenoptik mit Spannungen versehen, die blockierend für Ionen wirken sollten ($U_{\text{rep}} = +2$ V, $U_{\text{abstract}} = -1998$ V, $U_{L2} = +1000$ V, $U_{L5} = +1500$ V). Zu Beginn der Messreihe waren bereits 0.866 mC neutralisiert worden.

In Abb. 9.9 ist der gemessene, probentemperaturabhängige Spannungsoffset für Pt#7 gezeigt. Das Heizen bewirkt eine Änderung des Spannungsoffsets im Bereich von 0.3 V, wobei der Offset bei 250 °C im Vergleich zum 50 °C um 0.21 V gesunken ist.

Immer wenn die Probenhaltertemperatur über einen sehr hohen Temperaturbereich variiert wird und das Strom-Nullniveau relevant ist, sollte sichergestellt werden, dass kein temperaturabhängiger Fehlstrom zwischen der Detektorplatte und z.B. der Apparaturmasse gemessen wird. Die Messung von Pt#5 liefert für 40 °C ein Nullniveau von -0.5 pA bei 40 °C zu dem Zeitpunkt, als die Emitterheizung durchgebrannt ist und der Ionenemitter somit kalt war.

In Abb. 9.9 ist für Pt#7 jedoch bei 50 °C und nominell blockierender Ionenoptik ($U_{\text{rep}} \ll U_{L2}$ und $U_{\text{rep}} \ll U_{L5}$) ein Strom von etwa +140 pA zu sehen. In der dazugehörigen Strom-Zeit-Kurve ist auch ein plötzlicher Anstieg der Emittertemperatur von 783 °C auf 813 °C zu beobachten, bei dem der Strom von +160 pA auf +136 pA sinkt. Nach diesem Anstieg blieb die Emittertemperatur für den Rest der Messreihe zwischen 810 °C und 815 °C. Das in Abb. 9.9 dargestellt, gemessene „Nullniveau“ hängt somit unabsichtlich mit dem Blindstrom des Emitters zusammen. Würden die gemessenen Ströme um dieses korrigiert werden, würden die Spannungsoffsets um etwa 0.4 V höher ausfallen (Kreuze in der Abbildung). Es ist allerdings nicht gesichert, ob dieses von variable Nullniveau nicht schlichtweg dadurch resultiert, dass der Ionenstrahl nicht erfolgreich blockiert wurde. Auf eine solche Nullniveau-Korrektur wurde daher im gesamten Kapitel verzichtet. In einem Zustand, in dem kein Ionenstrom fließen kann (kalter Emitter), gibt der Transimpedanzverstärker zuverlässig einen Strom von null aus (genauer: 0.5 pA bzw. 1.6 mV Fehler im Offset). Aus der gezielten Untersuchung

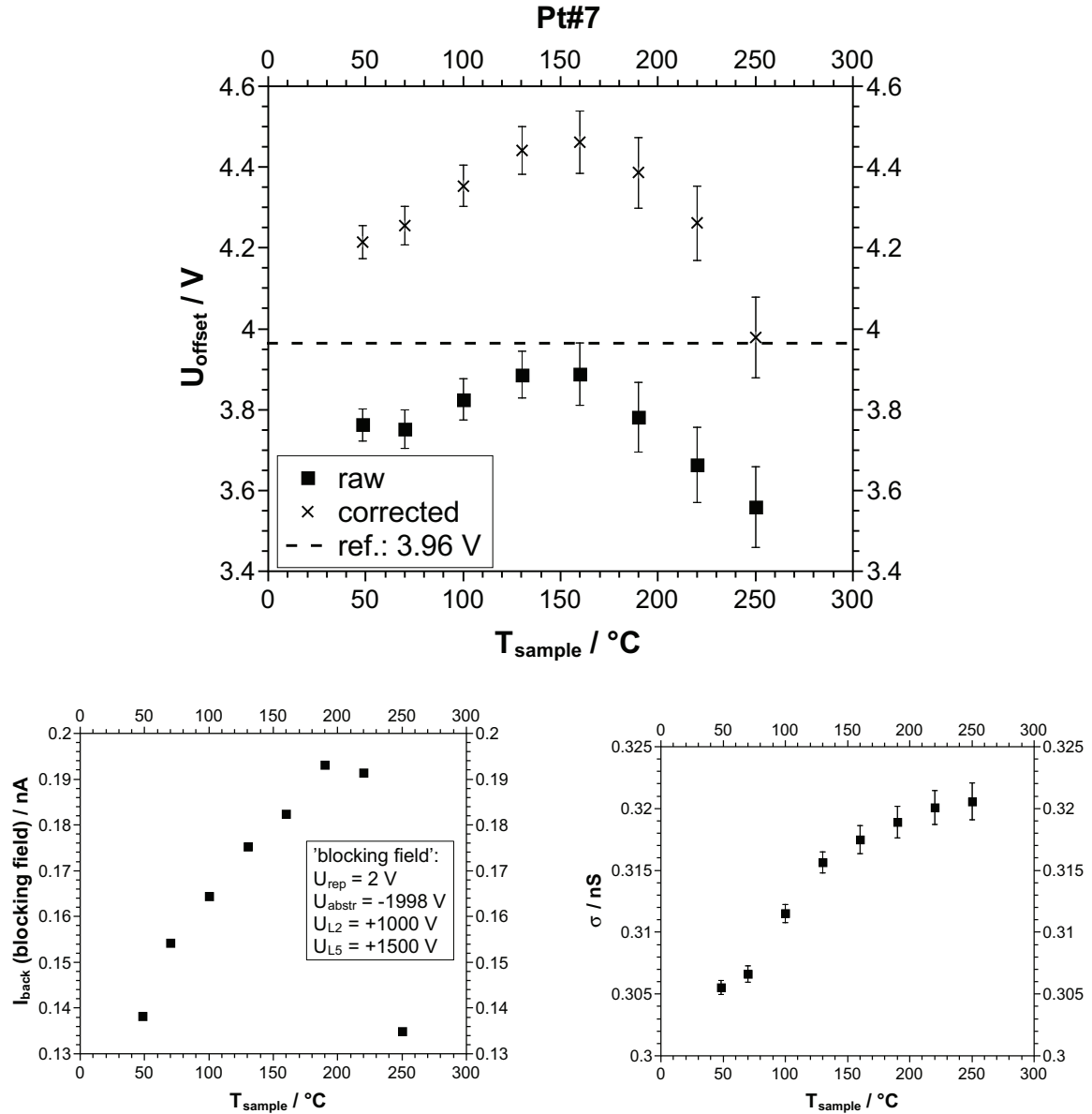


Abbildung 9.9.: Spannungsoffset als Funktion der Proben­temperatur für K^+ @Pt#7. Mit blockierender Ionenoptik wurde die Probe auf die Zieltemperatur geheizt (ca. 8 min bis 16 min). Nach einer Gesamt­wartezeit von 60 min wurde eine Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen und die nächste Temperatur angefahren. Der Strom bei blockierender Ionenoptik (siehe links unten) steigt mit der Temperatur an.

Tabelle 9.6.: Spannungsoffset beim Erhitzen von K@Au#1.

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{offset}} / \text{V}$	σ / nS
40.0	3.05 ± 0.05	0.3155 ± 0.0008
80.5	2.88 ± 0.08	0.316 ± 0.001
120.8	3.08 ± 0.06	0.3172 ± 0.0009
181.2	3.32 ± 0.09	0.321 ± 0.001
241.1	3.06 ± 0.1	0.326 ± 0.002

des Widerstands des Probenhalters in Abschnitt 8.6.3 ist bekannt, dass das gemessene Nullniveau von -0.8 pA bei 40°C auf $+13 \text{ pA}$ bei 250°C ansteigt.

Der beobachtete Abfall im Spannungsoffset ist mit etwa 0.2 V sehr klein gegenüber der Verschiebung im Laufe der Beschusszeit (ca. 1.3 V) und der Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Platin und Kalium (3.35 V). Es wäre erwartet worden, dass der abgeschiedene Kaliumfilm bei den hohen Temperaturen (ca. 160°C über Sublimationstemperatur) zügig verdampft und der Spannungsoffset sich entsprechend ändert, wenn er durch den Film beeinflusst wird.

Ein solches Heizexperiment wurde über 2 h auch für K@Au#1 durchgeführt. Es wurde mit blockierender Ionenoptik 30 min zum Einstellen der Temperatur gewartet, bevor eine Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen wurde. Auch hier zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung des Spannungsoffsets mit der Probentemperatur (Tab. 9.6).

9.3. Aufeinanderfolgende Untersuchung zweier Proben mittels Piezo-Motor

Um die Vergleichbarkeit der Offsets zweier Proben zu optimieren, wurde testweise ein Probenhalter mit zwei Probepositionen verwendet (siehe Abb. 9.10). Mittels Piezo-Motor konnte entweder die eine oder die andere Probe in den Strahlengang bewegt werden. Der Ionenstrahl wurde mit einer Aperturlinse (Durchmesser 10 mm) direkt vor der Probe begrenzt und eine Maske mit zwei Löchern (Durchmesser 5 mm) im Abstand von 18 mm verwendet. Beide Proben waren mit derselben Kupferdetektorelektrode verbunden, welche wiederum über den $3 \text{ G}\Omega$ -Widerstand mit dem Transimpedanzverstärker verbunden war. Als Bombardierion diente wie zuvor K^+ , die Probentemperatur betrug 40°C und der Apparaturdruck $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ oder niedriger.

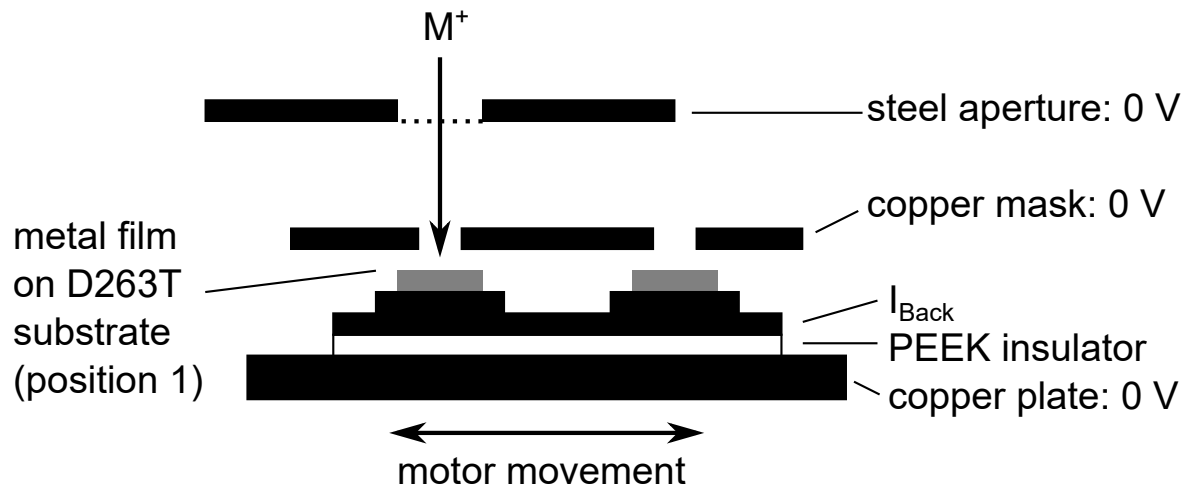
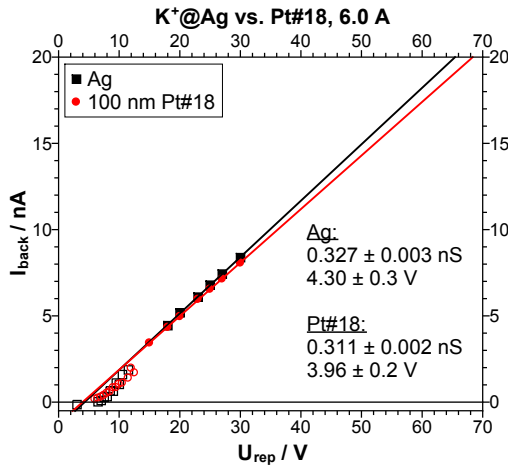


Abbildung 9.10.: Skizze des beweglichen Probenhalters für die aufeinanderfolgende Untersuchung zweier Metallfilme.

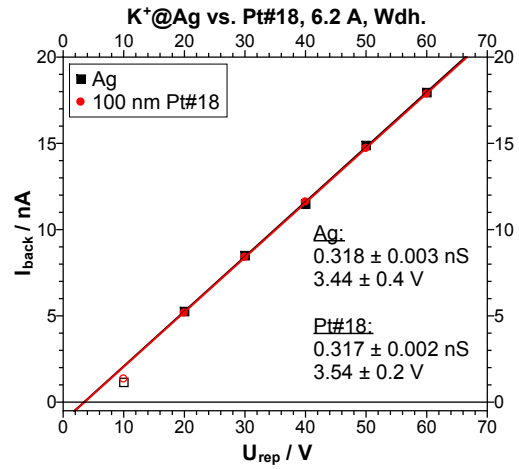
Dieser Aufbau erlaubte es, im laufenden Betrieb die Probe zu wechseln, sodass kein Belüften und Herunterfahren des Emitters nötig war. Es kann somit der Spannungsoffset zweier unbeschossener Proben verglichen werden und anschließend eine der beiden Proben durch Ionenbeschuss modifiziert werden, während die zweite als Referenz dient. Sollte die zuvor beschriebene Zeitabhängigkeit des Spannungsoffsets auf die Modifikation der Probe zurückzuführen sein, so sollte sich der Offset nur einer der beiden Proben verschieben. Handelt es sich hingegen um ein emitterseitiges Phänomen, so müssten sich beide Offsets gleichermaßen verschieben.

Die erhaltenen Messdaten sind in Abb. 9.11 und 9.12 gezeigt. Basierend auf den elektronischen Austrittsarbeiten wäre zwischen Silber und Platin eine Differenz von 1.39 V zu erwarten, zwischen Platin und Kupfer 1 V

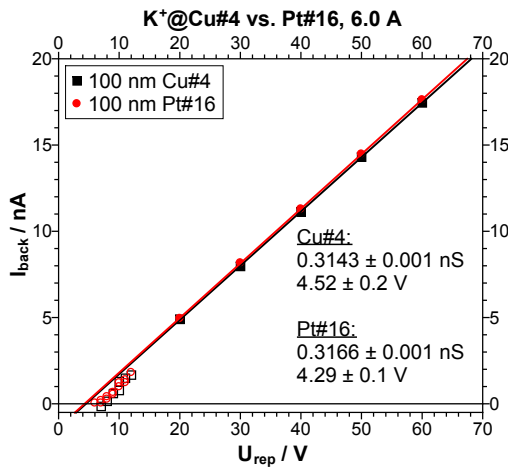
Ag (massiv) vs. Pt#18: Im Rahmen der Messgenauigkeit war die massive Silberelektrode nicht von einem 100 nm Platinfilm auf D263T (Pt#18) unterscheidbar: Bei einem Emitterheizstrom von 6 A wurde ein Offset von 4.30 ± 0.3 V für Silber und 3.96 ± 0.2 V Platin gefunden. Bei niedrigen Repellerspannungen unter 15 V zeigte der Rückseitenstrom eine Abweichung vom erwarteten linearen Verhalten des 3 GΩ-Widerstands ($\sigma_{ref} = 0.32130$ nS), was auf einen zu niedrigen Ionenblindstrom zurückgeführt wurde. Der Heizstrom wurde auf 6.2 A erhöht und die Messung direkt wiederholt, wodurch sich die Offsets verringerten und die Differenz verschwand: 3.44 ± 0.4 V für Silber und 3.54 ± 0.2 V Platin. Bei der zweiten Messung wurde für beide Elektroden dieselben Fokusspannungen verwendet.



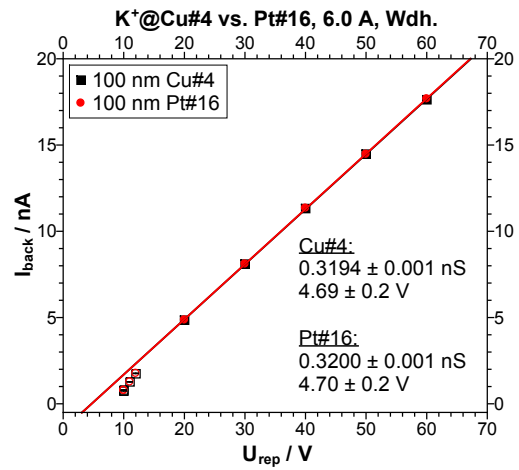
(a) Ag massiv vs. 100 nm Pt#14



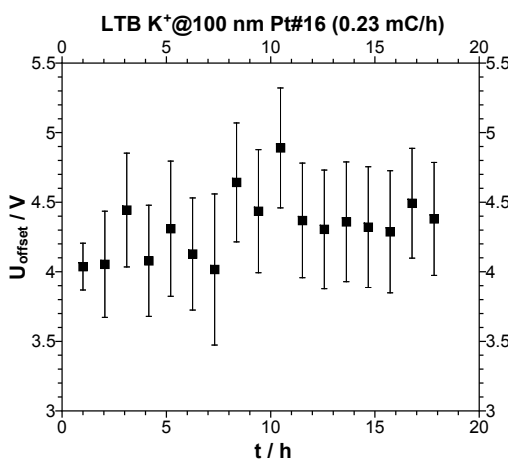
(b) Ag massiv vs. 100 nm Pt#14, wiederholt



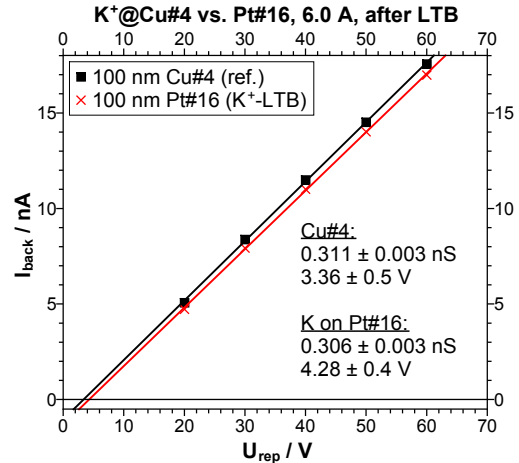
(c) 100 nm Cu#4 vs. Pt#16



(d) 100 nm Cu#4 vs. Pt#16, wiederholt



(e) $U_{\text{offset}}(\text{Pt})$ während K^+ -LTB.



(f) 100 nm Cu#4 vs. Pt#16 nach LTB

Abbildung 9.11.: Stromspannungskennlinien für die Offset Experimente mit Motor: $\text{K}^+@\text{Ag}/\text{Pt}\#18$ und $\text{K}^+@\text{Cu}\#4/\text{Pt}\#16$.

Cu#4 vs. Pt#16: Es wurden ein 100 nm Kupferfilm (Cu#4) mit einem ebenso dicken Platinfilm (Pt#16) verglichen. Wieder sind die Elektroden im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar: Wurde zunächst mit auf die jeweilige Probenposition optimierten Fokusspannungen gemessen, so ergibt sich 4.52 ± 0.2 V für Kupfer und 4.29 ± 0.1 V für Platin. Wird für beide Positionen derselbe Satz an Fokusspannungen verwendet, ergibt sich 4.69 ± 0.2 V für Kupfer und 4.7 ± 0.2 V für Platin.

Die Platinelektrode wurde dann für 18 h mit Kalium bombardiert (ca. 0.23 mC/h, 50 V Repellerspannung, 3 G Ω -Widerstand kurzgeschlossen). Hierbei wurden nach jeder Stunde Beschuss eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen. Es wurde wie zuvor der steady-state Stromwert nach 30 s (statt im Mittel 45 s) für die Auswertung verwendet. Der Spannungsoffset von Platin driftet leicht von etwa 4 V nach 4.4 V (Abb. 9.11 e), allerdings liegt diese Änderung hier im Rahmen der Messgenauigkeit.

Anschließend wurden die Elektroden erneut im Vergleich gemessen und zeigen nun einen Unterschied: Für Kupfer findet sich ein Spannungsoffset von 3.36 ± 0.5 V für Kupfer (Cu#4) und für Platin (Pt#16) 4.28 ± 0.4 V (Abb. 9.11 f). Auffällig ist, dass sich der Offset für Platin im Vergleich zu vor dem Langzeitbombardement nahezu nicht verschoben hat (-0.01 V bzw. -0.4 V), während der für Kupfer um 1.16 V (bzw. 1.33 V) gesunken ist. Da die Kupferelektrode als Referenzelektrode nicht im Strahlengang war, ist diese Beobachtung unerwartet. Zuvor wurde beobachtet, dass der Spannungsoffset mit steigender Zeit zunimmt (um ca. 1.5 V) und nach 4.1 mC Ladung voraussichtlich seinen Sättigungswert bereits erreicht haben sollte. Selbst wenn beide Elektrodenpositionen versehentlich vertauscht worden wären, so ist die Elektrode mit dem zeitlich konstanten, höheren Spannungsoffset jene, die bombardiert wurde.

Cu#5 vs. Pt#21: Ein Wiederholungsexperiment mit zwei neuen 100 nm Filmen (Cu#5 und Pt#21) wurde durchgeführt. Die Position der beiden Proben wurde getauscht, um auszuschließen, dass sie einen Einfluss auf den Offset hat. Beide Proben sind zu Experimentbeginn im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar: 3.47 ± 0.2 V bzw. 3.34 ± 0.2 V für Kupfer, 3.53 ± 0.4 V bzw. 3.71 ± 0.3 V für Platin.

Anschließend wurde die Platin-Probe zwei mal mit der bereits bekannten Routine beschossen: 20 Strom-Spannungs-Kennlinien gefolgt von abwechselndem 1 h Bombardement (hier: $U_{rep} = 60$ V, ohne 3 G Ω -Widerstand) und Strom-Spannungs-Kennlinie (Abb. 9.12). Die Kupferprobe bleibt als Referenz unbeschossen und zeigt nach dem ersten Abschnitt (2 h + 19 h) einen Offset von 2.76 ± 0.2 V und nach dem zweiten (2.3 h + 16 h) einen von 2.48 ± 0.1 V. Der Offset der Referenz ist somit zwischen Anfang und

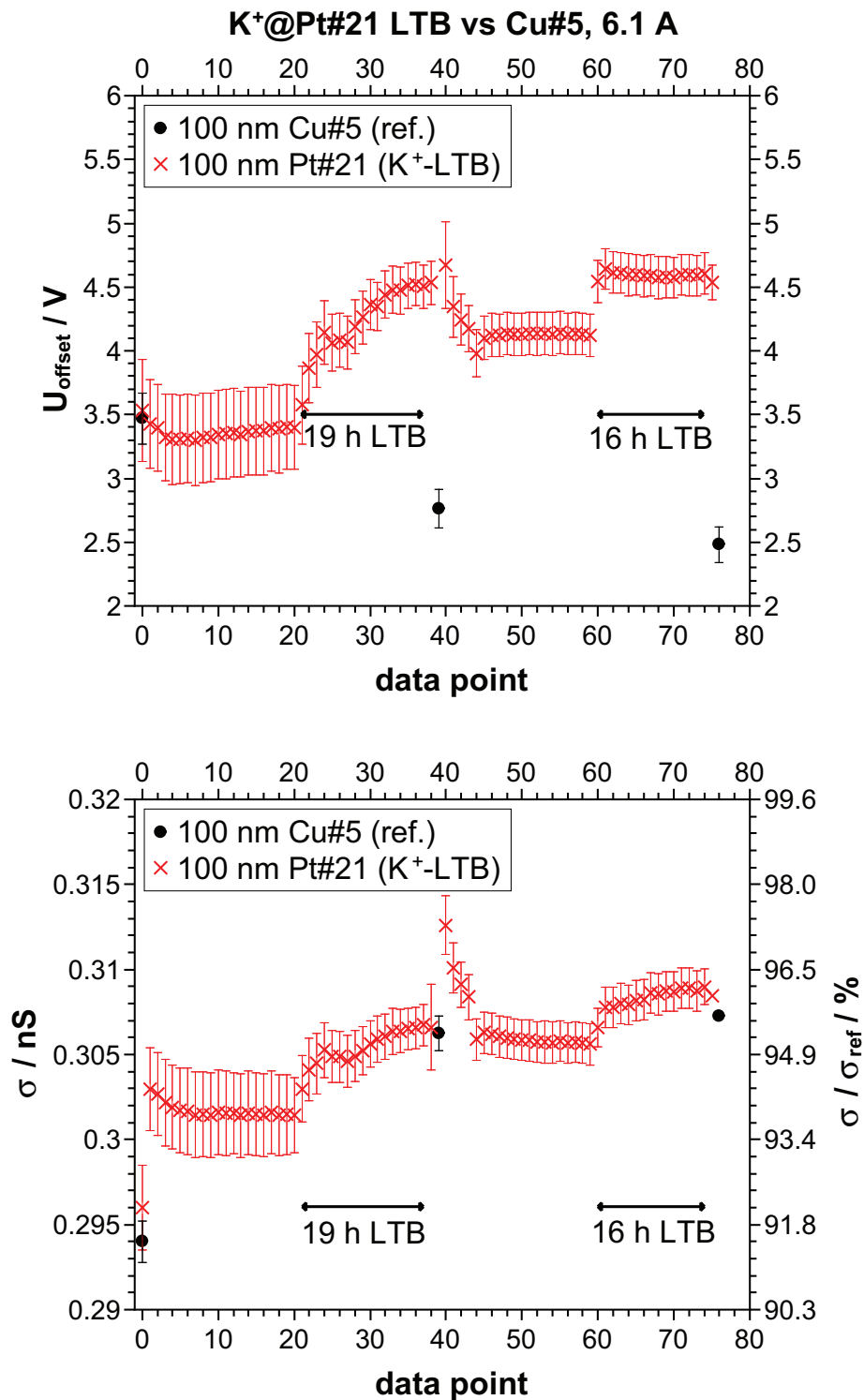


Abbildung 9.12.: Zeitabhängiger Spannungsoffset für den 100 nm Film Pt#21 im Vergleich zur unbeschossenen Referenzprobe Cu#5.

Ende des ersten Abschnitts um ca. 0.6 V gesunken, während er in den darauffolgenden 18 h um 0.3 V sinkt, was allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

Der Spannungsoffset der beschichteten Platin-Elektrode hingegen stieg im Laufe des ersten Bombardements von Anfangs ca. 3.53 ± 0.4 V auf einen zeitlich konstanten Wert von 4.53 ± 0.2 V an. Nach dem Bewegen der Proben zeigte die Platin-Oberfläche kurzzeitig einen verringerten Spannungsoffset, bis er nach ca. 3 h Beschichtung wieder einen zeitlich konstanten Wert von 4.6 ± 0.2 V erreicht.

Der Beschuss der Platin-Probe bewirkte somit, dass sich ausschließlich deren Offset um etwa 1 V erhöht hat, während der Spannungsoffset der Kupfer-Referenz im selben Zeitraum konstant blieb bzw. um maximal 0.9 V sank. Eine Verschiebung um $(1 + 0.9)$ V = 1.9 V ähnelt der im vorigen Abschnitt beobachteten (Tab. 9.5 auf Seite 193).

Dieses Experiment ist ein starkes Indiz dafür, dass die Ursache für die Verschiebung des Spannungsoffsets auch auf der Detektorseite liegt und mit dem Beschuss der Elektrode zusammenhängt, da sich ansonsten der Spannungsoffset beider Elektroden gleich geändert hätte. Trotzdem waren beide Elektroden am Anfang des Experiments nicht unterscheidbar, weswegen die Ursache der Verschiebung vermutlich nicht die elektronische Austrittsarbeit der Detektoroberfläche ist. Diese war zum Experimentbeginn bereits um schätzungsweise 1 V unterschiedlich.

9.4. Zusammenfassung der Beobachtungen

Bevor mögliche theoretische Erklärungsmodelle vorgestellt werden, sollen die gemachten Beobachtungen kurz zusammengefasst werden. Es wurden Experimente mit Cs^+ , Rb^+ und K^+ als Bombardierion durchgeführt und hierbei als Detektorelektrode ca. 100 nm Pt, Au, Cu und Cr-Filme sowie eine massive Ag-Elektrode verwendet. Es wurde für die Messung des BIIT-Modellsystem aus Elektrode und 3 G Ω -Widerstand verwendet. Die Temperatur der Elektrode betrug bei den K^+ -Experimenten 40 °C, bei Cs^+ , Rb^+ 100 °C. Die Sublimationstemperatur des Alkalimetalls war somit nur für Kalium nicht überschritten. Der K^+ -Emitter hatte eine Temperatur von 790 °C bis 890 °C und der Druck in der Messkammer war im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar und $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

In allen Experimenten außer zweien wurde beobachtet, dass der Spannungsoffset mit steigender Experimentdauer bzw. abgeschiedener Ladung zunimmt. Aufgetragen gegen die Ladung zeigt der Spannungsoffset näherungsweise den Verlauf einer Logarithmusfunktion (Abb. 9.6). Die Ausnahmen sind das Experiment $\text{K}^+@\text{Ag}\#3$, bei dem der Offset aus ungeklärten Gründen sinkt, und $\text{K}^+@\text{Cu}\#4/\text{Pt}\#16$, bei welchem der Spannungsoffset von Pt#16 zeitlich nahezu unverändert bleibt. Die gemessene Leitfähig-

keit des $3\text{ G}\Omega$ -Widerstands ($\sigma_{\text{ref}} = 0.32130\text{ nS}$) ändert sich hierbei im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Es handelt sich also um eine Parallelverschiebung der Strom-Spannungs-Kennlinie nach rechts. In den ersten 100 min bzw. $20\text{ }\mu\text{C}$ verschiebt sich der Offset bereits um etwa 0.4 V .

Im Falle der K^+ -Experimente betrug die Verschiebung nach ca. 1 mC bis 6 mC bzw. ca. 14 h bis 70 h etwa $1.6 \pm 0.3\text{ V}$ für Pt (7 Messungen), $1.9 \pm 0.3\text{ V}$ für Ag (5 Messungen), $1.5 \pm 0.1\text{ V}$ für die einzige Au-Probe und $1.4 \pm 0.3\text{ V}$ für die beiden Kupferfilme. Die Höhe der Verschiebung scheint nicht vom Elektrodenmaterial abzuhängen (Abb. 9.7), was somit nahelegt, dass es sich um einen Effekt auf der Emitterseite handeln könnte. Der Sättigungswert des Spannungsoffsets wird nach etwa 1.5 mC (Pt#1 bis Pt#5, etwa 12 h) bzw. 3 mC (Pt#6, Ag) erreicht.

Wurde eine mit K^+ beschossene Elektrode (Au#1, Pt#7) auf 260°C und damit deutlich über die Sublimationstemperatur von Kaliummetall erhitzt, änderte sich der Spannungsoffset nur geringfügig bis garnicht (Abb. 9.9 und Tab. 9.6).

Im Falle der fünf Cs^+ - und dem Rb^+ -Experimente hingegen ist die Situation uneindeutiger und es könnte auch davon ausgegangen werden, dass die Verschiebung mit der anfänglichen elektronischen Austrittsarbeit des Detektormaterials steigt (Abb. 9.2). Die Verschiebung beträgt hier in etwa 2 V , wenn die beiden Extremwerte vernachlässigt werden. Die Verschiebung tritt auf, obwohl die Proben temperatur mit 100°C oberhalb der Sublimationstemperatur von Cs- und Rb-Metall liegt. Abgeschieden wurden über 0.4 mC bis 2.5 mC in über 14 h bis 63 h . Eine Analyse der Strom-Zeit-Kurve von $\text{Cs}^+@\text{Au}$ zeigte, dass der Rückseitenstrom in den ersten 7 h bzw. 0.23 mC schnell sinkt und anschließend für die restliche Zeit des 63 h Bombardement einen (zeitlichen) Sättigungswert erreicht, der nur noch von der Höhe des Blindstroms abhängt. Eine Monolage Alkalimetall auf dem Substratgitter benötigt etwa 0.1 mC und entspricht etwa 5 Monolagen bezüglich der Packungsdichte des Alkalimetalls (8 mm Flächendurchmesser, $1\text{ ML} = 0.19\text{ mC}/\text{cm}^2$ für Gold).

Der anfängliche Spannungsoffset ist bei den Cs^+ - und dem Rb^+ -Experimenten auf Pt/Au/Cr/Cu unabhängig vom Elektrodenmaterial bei ungefähr $1.3 \pm 0.2\text{ V}$. Auch im Direktvergleich zweier Elektroden mittels Motor (Ag vs. Pt und 2x Cu vs. Pt) sind diese anfänglich nicht unterscheidbar. Bei den restlichen K^+ -Experimenten hingegen ist die Lage uneindeutig (Abb. 9.8) - es kann ein linearer Zusammenhang $U_{\text{offset}}(t=0) = (7 \pm 1)\text{ V} - (1 \pm 0.2) \cdot \Psi_e(\text{det.})$ formuliert werden, oder die Anfangsoffsets gruppieren sich anfänglich um 1 V bis 1.5 V (Pt#1 bis #Pt6, Au#1, 2xCu), während sie bei $2\text{ kV}/\text{cm}$ Feld beim Ausheizen des Emitters stark um 2.5 V streuen. Es zeigt sich kein Trend

zwischen dem Anfangsoffset und der Emittertemperatur bzw. bis dahin vergangenen Emittierlaufzeit.

Ein besonderes Augenmerk kann auf folgende K^+ -Experimente gelegt werden: Bei Pt#7 (6 mm Maske wie gewöhnlich) und Ag#5 (4 mm Maske) wurde jeweils mit eingeschaltetem $3\text{ G}\Omega$ -Widerstand bombardiert und der Spannungsoffset erreichte den Sättigungswert nach etwa derselben Zeit, aber bei deutlich weniger neutralisierter Ladung (0.5 mC bei Pt#7, 0.8 mC bei Ag#5). Im Falle von Ag#5 könnte die um den Faktor 2 verringerte beschossene Fläche von Bedeutung sein, wohingegen bei Pt#7 der Beschuss aufgrund des $3\text{ G}\Omega$ -Widerstands womöglich homogener abläuft.

Beim Direktvergleich Cu#5 vs. Pt#21 wurde die Platinelektrode beschossen und ihr Spannungsoffset stieg um 1 V . Die Kupferreferenzelektrode hingegen behielt denselben Offset oder driftete um ca. 0.9 V zu niedrigeren Spannungen. Eine Verschiebung von 1 V bzw. 1.9 V liegt im vorher beobachteten Rahmen. Entscheidend ist hier, dass nur der Spannungsoffset der beschossenen Elektrode gestiegen ist, was impliziert, dass der Anstieg mit dem Beschuss der Detektorelektrode zusammenhängt und nicht auf Seiten des Ionenemitters stattfindet. Im Falle des Emitters wäre der Offset beider Elektroden gestiegen. Die oben beobachtete, nahezu konstante Verschiebung unabhängig vom anfänglichen Elektrodenmaterial muss somit voraussichtlich über den Detektor erklärt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse könnte steigen, wenn im Ultrahochvakuum gearbeitet wird und die Reinheit der Oberflächen experimentell überprüft werden könnte. Auch böte es sich an, selbige Experimente testweise mit Elektronen durchzuführen, da für diese erwartet wird, dass der Spannungsoffset von der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten zwischen Emitter- und Detektormaterial abhängen sollte.

Die starke Streuung bei der polykristallinen Silberelektrode könnte damit zusammenhängen, dass die Oberfläche in dem Falle durch Schleifen und anschließendes Reinigen präpariert wurde. Es ist gut denkbar, dass die Reinheit der Oberflächen bei den aufgedampften Filmen reproduzierbarer war.

10. Erklärungsmodell für den Spannungsoffset

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, steigt der bei BIIT beobachtete Spannungsoffset U_{offset} mit zunehmender Beschussdauer systematisch an und erreicht einen Maximalwert. Die auftretende Verschiebung erschien nahezu unabhängig vom Elektrodenmaterial und ist mit 1.6 ± 0.3 V für Pt und 1.9 ± 0.3 V für Ag kleiner als die Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten ($\Psi_e(\text{Pt}) - \Psi_e(\text{K}) = 3.35$ eV und $\Psi_e(\text{Ag}) - \Psi_e(\text{K}) = 1.96$ eV). Dies sprach dafür, dass es sich um einen Effekt auf der Emitterseite handeln könnte. Durch einen Direktvergleich zweier Elektroden (Cu#5 vs. Pt#21) konnte jedoch gezeigt werden, dass nur der Spannungsoffset der beschossenen Elektrode gestiegen ist und somit ein detektorseitiges Phänomen vorzuliegen scheint. Ein Erhitzen der beschossenen Elektrode über die Sublimationstemperatur des abgeschiedenen Alkalimetalls hinaus genügte jedoch nicht, um den ursprünglichen Spannungsoffset wiederherzustellen. Der Spannungsoffset zum Anfang des Experiments erschien wahlweise unabhängig (Rb^+ , Cs^+) vom Elektrodenmaterial, oder zeigte für K^+ eine Korrelation mit der elektronischen Austrittsarbeit des anfänglichen Detektormaterials: $U_{offset}(t=0) = (7 \pm 1) \text{ V} - (1 \pm 0.2) \cdot \Psi_e(\text{det.})$.

Da die experimentellen Befunde zum Teil uneindeutig sind, stellte sich die Frage, welcher der Parameter im Experiment womöglich nicht ausreichend kontrolliert wurde und daher die Reproduktionsprobleme erzeugt. Hierzu stellt sich die Frage, wovon der Spannungsoffset überhaupt theoretisch abhängen sollte und welche Änderungen theoretisch zu erwarten wären. Wie lässt sich die Erhöhung des Spannungsoffsets mit der Zeit (bzw. deponierten Ladung) physikalisch verstehen? Wird für die unterschiedlichen Metallelektroden theoretisch derselbe Anfangsoffset erwartet oder einer, der mit der elektronischen Austrittsarbeit des Detektors zusammenhängt? Wenn dem so ist, genügt das Sinken der elektronischen Austrittsarbeit durch Alkalibeschichtung zum Erklären der Verschiebung oder müssen möglicherweise weitere Größen berücksichtigt werden?

Dieses Kapitel soll den Stand der wissenschaftlichen Diskussion im Sommer 2017 abbilden. In Kapitel 4 wurde ein hierzu gehöriges thermodynamisches Modell entwickelt, um die gemachten Beobachtungen möglichst widerspruchsfrei physikalisch erklären zu können. Ein Vergleich des Modells mit den Messdaten soll in diesem Kapitel stattfinden.

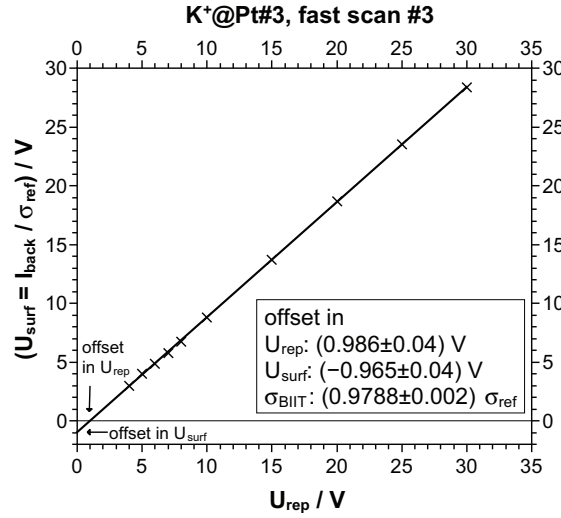


Abbildung 10.1.: Interpretation des Rückseitenstroms I_{back} als eine an der Detektorelektrode anliegende Spannung $U_{surf} = I_{back}/\sigma_{ref}$.

Hierbei müssen der für Elektronenexperimente literaturbekannte Spannungsoffset (Bsp.: Kelvin-Sonden-Mikroskopie) als auch die Experimente von Doktorand S. Schuld berücksichtigt und in Einklang gebracht werden. Letzterer untersuchte unter anderem, wie sich eine Änderung auf der Emittierseite (z.B. emittiertes Ion) auf den bei ihm gemessenen Spannungsoffset äußert, wodurch sich eine empirische Formel ergab.^[78,79]

10.1. Interpretation des Offsets als Elektrodenpotential

Wie im Laufe des vorigen Abschnitts gesehen werden konnte, ändert sich die beobachtete Leitfähigkeit des Referenzwiderstands im Laufe der Messung im Bereich von 1 bis 2 Prozentpunkten und ist daher nahezu konstant. Trotzdem ist die Leitfähigkeit, die bei der BIIT-Messung beobachtet wird, systematisch um ca. 1% niedriger als der Wert, der beobachtet wird, wenn die Elektrode nicht über den Ionenstrahl, sondern direkt mit dem Netzteil aufgeladen wird ($\sigma_{ref} = 0.32130 \text{ nS}$, vgl. Abschnitt 8.6.1). Dies ist bereits zu Beginn der Messung der Fall.

Eine wesentliche Eigenschaft des BIIT-Modellsystems ist es, dass dieser Referenzwiderstand im Laufe der Messung nicht modifiziert wird und damit einen bekannten Wert besitzt. Der gemessene Strom fließt von der Elektrode durch diesen Widerstand zum Verstärker, weswegen durch das ohmsche Gesetz auf das Potential der beschossenen Metallelektrode U_{surf} geschlossen werden kann. Wird der gemessene Rückseitenstrom mit dem Referenzwiderstand multipliziert, so kann eine U_{surf} - U_{rep} -Kurve erhalten werden, deren Steigung $\sigma_{BIIT}/\sigma_{ref} < 1$ beträgt.

In diesem Falle lassen sich nun zwei Spannungsoffsets diskutieren: Der bisher immer gezeigte Offset U_{offset}^{rep} in U_{rep} , bei welchem kein Strom mehr fließt (d.h. $U_{surf} = 0$ ist) und der Offset U_{offset}^{surf} in U_{surf} , wenn auf $U_{rep} = 0$ extrapoliert wird. Letzter unterscheidet sich im Vorzeichen und um ca. 1% bis 2%: $U_{offset}^{surf} = -U_{offset}^{rep} \cdot \sigma_{BIIT} / \sigma_{ref} = I_{back}(0) / \sigma_{ref}$. Bei 4 V Spannungsoffset und 2% Abweichung vom Referenzwiderstand entsprechen dies 80 mV. Da angesichts der Messungenauigkeit im Folgenden 0.1 bis 0.2 mV Unterschied zwischen Experiment und Theorie als tolerabel angesehen werden, ist der Unterschied zwischen den beiden Spannungsoffsets in der Praxis hier nicht von Bedeutung.

Konzeptionell könnte $U_{offset}^{surf} < 0$ V (d.h. $U_{offset}^{rep} > 0$) so interpretiert werden, dass bei Abwesenheit der Repellerspannung ($U_{rep} = 0$ V) die Metallelektrode negativ aufgeladen wäre und damit eine Triebkraft $\Delta\tilde{\mu}_e$ dafür existieren würde, dass Elektronen von der Metallelektrode in den Verstärker fließen bzw. Ionen von der Elektrode zum Emitter ($I_{back} < 0$). Da das Emittermaterial zersetzt werden musste, handelt es sich voraussichtlich um einen energetisch ungünstigen Prozess ($\Delta G > 0$). $U_{offset}^{surf} < 0$ V würde somit schlicht darauf hindeuten, dass die Ionen bevorzugt zum Emittermaterial zurückreagieren wollen würden.

Der Offset in der Repellerspannung $U_{offset}^{rep} > 0$ kann hingegen als ein Mangel an kinetischer Energie der Ionen betrachtet werden, sodass diese nicht in der Lage sind, die Oberfläche zu erreichen und diese auf U_{rep} aufzuladen. Grundlegend hierfür ist, dass es sich bei U_{surf} konzeptionell um eine Bremsspannung U_{RF} handelt, die an der Elektrode anliegt. Dieser Verlust an thermodynamischer Triebkraft für den Ladungstransport könnte zum Beispiel bei der Emission oder bei der Neutralisation des Ions geschehen oder bei dessen Transfer durch das Vakuum.

Beim BIIT-Modellsystem wird die lineare Strom-Spannungs-Charakteristik des Referenzwiderstands genutzt, um zu extrapolieren, bei welcher Repellerspannung $\Delta\tilde{\mu}_e \neq 0$ kein Strom mehr über den Widerstand fließt. Die höchste Potentialbarriere im Messaufbau liegt direkt an der Detektorplatte, da alle bis dahin befindlichen Linsen auf Potentialen weit unterhalb der Repellerspannung (mind. 10 V) liegen. Die Ionen laden die Detektorplatte so weit auf, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht worden ist:

1. Die Zahl der Ionen, die abfließt, ist durch den Referenzwiderstand und das Potentialgefälle über diesen gegeben.
2. Je weiter die Detektorplatte aufgeladen wird, desto stärker ist die effektiv wirkende Bremsspannung U_{surf} .

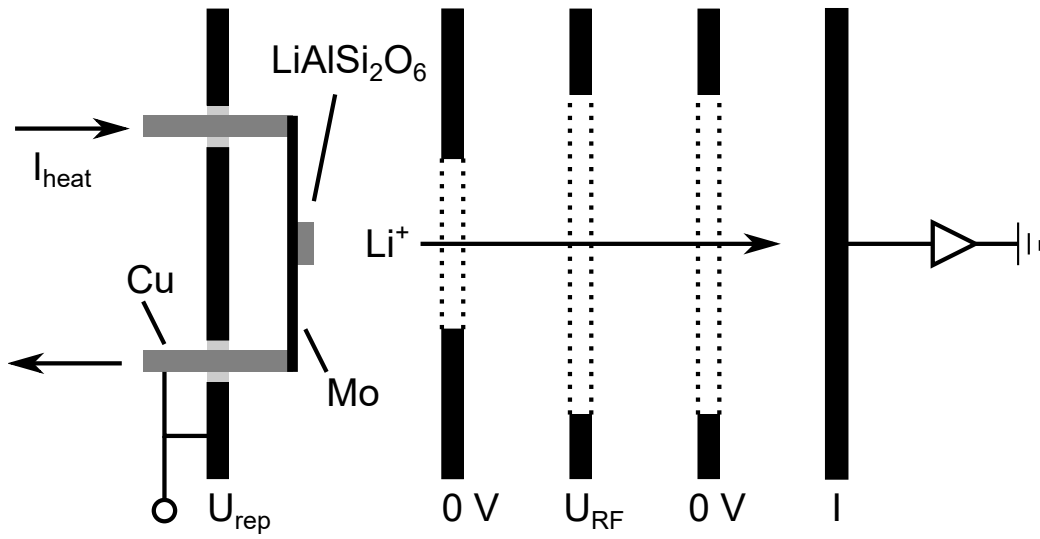


Abbildung 10.2.: Filamentaufbau von S. Schuld: Das Emittiermaterial befindet sich auf ein stromdurchflossenen und damit geheiztem Molybdän-Filament. Zwischen Emittier und Detektorelektrode aus Stahl befinden sich drei Linsen mit Netzen. An dem mittleren Netz liegt die Bremsspannung U_{RF} an, während die äußeren geerdet sind. Abb. adaptiert aus [79].

Je stärker die Detektorplatte geladen ist, desto weniger Ionen erreichen sie und desto mehr fließen über den Widerstand ab. Das beobachtete elektrochemische Potential der Elektronen in der Detektorplatte U_{surf} wird sich somit aus dem Schnittpunkt einer Bremsfeld-Kurve und dem $3G\Omega$ -Widerstand ergeben (vgl. Abb. 4.2 auf der Seite 46). Es wäre somit zu erwarten, dass der beobachtete Spannungsoffset steigt, je stärker der Emittier ist (d.h. je höher der Sättigungsstrom nach Richardson-Dushman-Gleichung).

Aus dieser Überlegung folgt, dass der im Modellsystem beobachtete Spannungsoffset höher sein muss als im Falle $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$. Wird angenommen, dass der fließende Rückseitenstrom $e^{-2} = 14\%$ vom Sättigungsstrom ausmacht, so läge der Offset zwei Zerfallskonstanten $k_B T/e \approx 94 \text{ mV}$ (1100 K) rechts von der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten. Dieser Abstand würde sich verdoppeln, wenn, wie in Abschnitt 10.3 gezeigt wird, die Steigung des exponentiellen Abfalls nur halb so hoch ist.

10.2. Emission von Li^+ : Filamentaufbau

An dieser Stelle sollen die Modellüberlegungen mit experimentellen Beobachtungen verglichen werden. Zunächst sollen Retarding-Field- und Feldabhängige Messungen zur Li^+ -Emission durch S. Schuld betrachtet werden und anschließend die oben durchgeführten BIIT-Experimente an Metallelektroden.

Der von S. Schuld verwendete Messaufbau ist in Abb. 10.2 gezeigt: Er besteht aus einem Molybdän-Filament, welches durch Anlegen einer Heizspannung zum Glühen gebracht wird. Der Potentialabfall über das Filament wird gemessen und über den bekannten temperaturabhängigen Widerstand von Molybdän auf die Filamenttemperatur zurückgeschlossen. Diese Richtigkeit dieser Bestimmung konnte mittels eines Pyrometers bestätigt werden.^[78,79]

Auf dem Filament befindet sich mittig etwas Alkalialumosilikat, welches aufgetropft und dann aufgeschmolzen wurde. Durch Anlegen einer Repellerspannung werden die Ionen zur Detektorplatte auf Massepotential beschleunigt. Zwischen Emitter und Detektor befinden sich für die Bremsfeldmessung drei Linsen mit Netzen, wobei die äußeren beiden auf Massepotential 0 V liegen und die mittlere auf der Bremsspannung U_{RF} . Gemessen wurde der detektierte Strom als Funktion von Emittertemperatur und einer Repellerspannung von 2 V bis 5000 V. Als Emittermaterial diente das Lithiumalumosilikat Spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Die im Folgenden neu betrachteten Messdaten wurden bereits publiziert.^[79]

10.3. Bremsfeldmessung Li^+

Zunächst soll der einfachere Fall analysiert werden: Das Bremsen der Ionen im Vakuum durch ein Netz auf U_{RF} . Zwischen Emitter und Detektor herrscht ein Potentialabfall von U_{rep} . Für niedrige Bremsspannungen $U_{RF} \ll U_{rep}$ wird der temperaturabhängige Sättigungsstrom I_0 nach der Richardson-Dushman-Gleichung erwartet (siehe auch Abschnitt 3.5).

Durch die Bremsspannung am Netz wird nun eine Potentialbarriere in den Pfad der Ionen geschoben. Wie zuvor erklärt, ist zu erwarten, dass der detektierte Strom exponentiell mit der Barrierenhöhe sinkt, sobald die Barriere höher wird als die maximale potentielle Energie, die die Ionen nach der Emission besitzen. Für Elektronen ist diese Energie gerade $E_F + \Psi_e^E$ und für Ionen könnte dies analog gelten, d.h. die Summe aus ionischer Austrittsarbeit Ψ_{Li}^E und elektrochemischem Potential $\tilde{\mu}_{ion,Li}^E$ der Ionen im Emittermaterial entscheidend sein.

Hinter dem Netz werden die Ionen wieder beschleunigt, sodass sie mit ungefähr U_{rep} auf die Detektorplatte schlagen und neutralisiert werden. Wenn die Repellerspannung nicht zu niedrig ist, sollte eine mögliche Barriere am Detektor daher nicht sichtbar sein, da diese unterhalb der Gesamtenergie des Ions nach Passage des Netzes liegt. Die gemessene Kurve sollte daher nur vom Emitter und dem bremsenden Netz charakterisiert sein.

In Abb. 10.3 sind die publizierten Daten für Li^+ aus Spodumen bei 1090 K Emittertemperatur gezeigt. Für niedrige Bremsspannungen ist der Strom wie erwartet konstant und er fällt für $U_{RF} \approx U_{rep}$ steil ab. Eine genauere Analyse durch den Autoren dieser Arbeit zeigt, dass dieser Abfall eindeutig exponentiell erfolgt. Der theoretische scharfe Knick ist verschmiert dargestellt, was unterschiedliche Gründe haben kann. Es wird die Position des Knicks durch Extrapolation bestimmt und gegen die Repellerspannung aufgetragen (Abb. 10.4). Der Knick erfolgt im Mittel 1.89 ± 0.07 V vor U_{rep} . Der publizierte Wert basierend auf dem Wendepunkt derselben Kurven liegt bei 1.7 ± 0.1 V und damit im Rahmen der Messgenauigkeit an derselben Stelle.

Gemäß Abschnitt 3.5 sollte die Steigung m der Regressionskurven mit der Temperatur der Ionen zusammenhängen: $m = -e/k_B T$. Für die Filamenttemperatur von 1090 K wird daher eine Steigung von -10.63 V^{-1} erwartet. Es zeigt sich jedoch, dass die beobachtete Steigung deutlich kleiner ist (-7.2 bis -5.8) und die Ionen dementsprechend eine viel höhere Temperatur haben müssten (1610 K bis 1999 K). Da die Temperaturmessung auf ca. ± 5 K erfolgte und die Richtigkeit der Messung durch eine zweite Methode bestätigt wurde, muss ein anderer Effekt hierfür verantwortlich sein. Auch wird beobachtet, dass die scheinbare Temperatur mit der Repellerspannung steigt und dann einen Sättigungswert erreicht.

Eine mögliche Erklärung könnte eine Verteilung von Austrittsarbeiten sein (siehe auch Abb. 18/19 in [34]): Diese bewirkt, dass die Steigung der gemessenen Gesamtstromkurve flacher wird. Es wurde zur Prüfung dieser Annahme testweise angenommen, dass eine Oberfläche mit fünf unterschiedlichen, willkürlich gewählten Austrittsarbeiten vorliegt und sich jedes einzelne Oberflächensegment ideal verhält. Der Anteil der unterschiedlichen Segmente an der Gesamtoberfläche wurde so gewählt, dass die Summe der Kurven gut zur experimentellen Messkurve passt (siehe Abb. 10.5).

Eine Verteilung von Austrittsarbeiten würde auch die deutliche Verschmierung des Knicks erklären, da bei 1090 K noch keine nennenswerte Raumladungszone erwartet wird, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. [9]

In der Literatur findet sich der Hinweis, dass die Steigung $m = -e/k_B T$ in der Praxis auch bei der Elektronenemission deutlich vom Theoriewert abweichen kann. Im Falle von Oxidkathoden kann die so berechnete Temperatur sogar bis zu 50% zu hoch sein. ¹

¹W. Schottky, H. Rothe, *Physik der Glühelktroden*, S.240-242. [76]

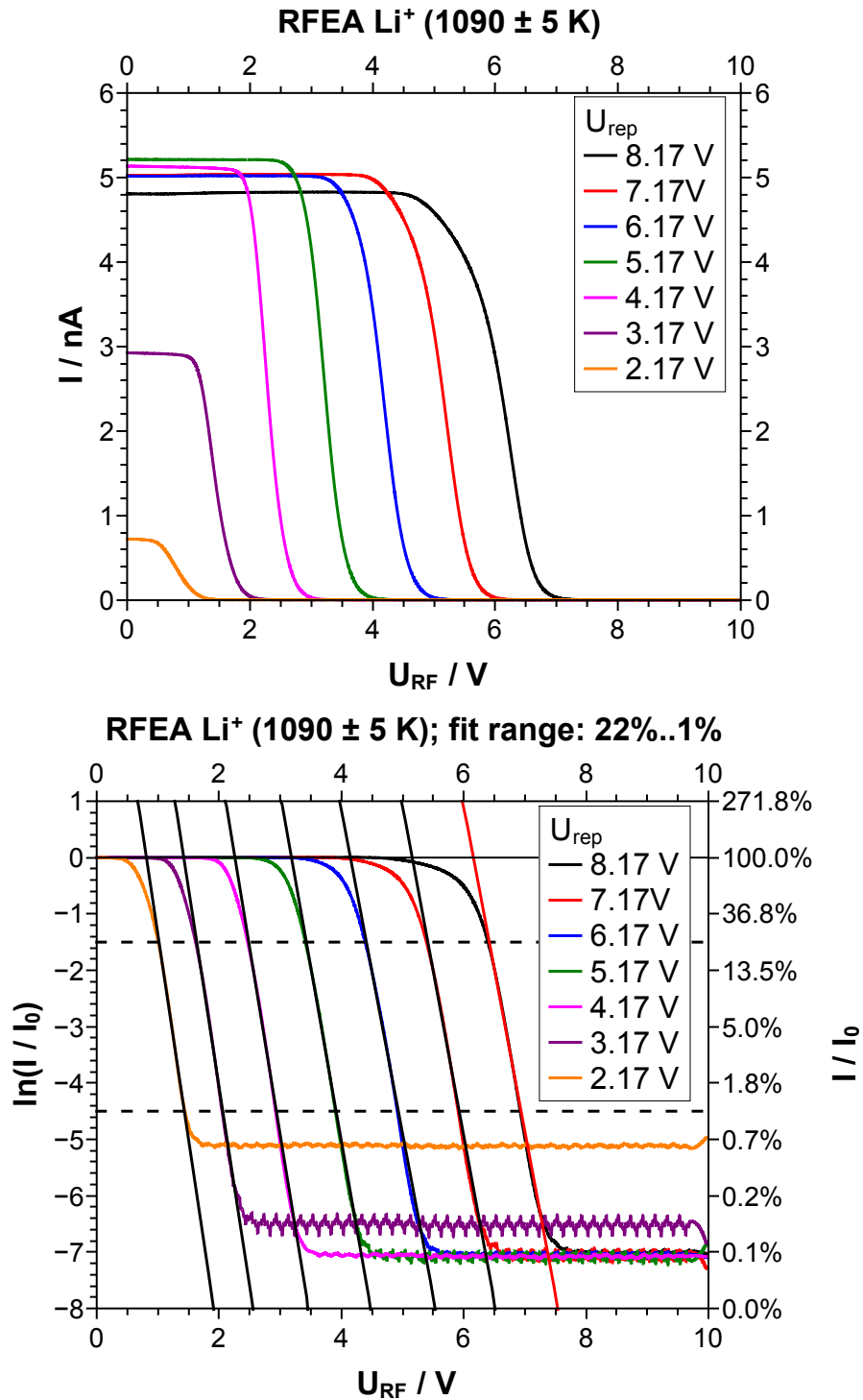


Abbildung 10.3.: Bremsfeldmessungen von Li^+ aus Spodumen in linearer und logarithmischer Darstellung. Der Datenbereich für die lineare Anpassung wird durch die gestrichelten Linien begrenzt. Daten entnommen aus ^[79].

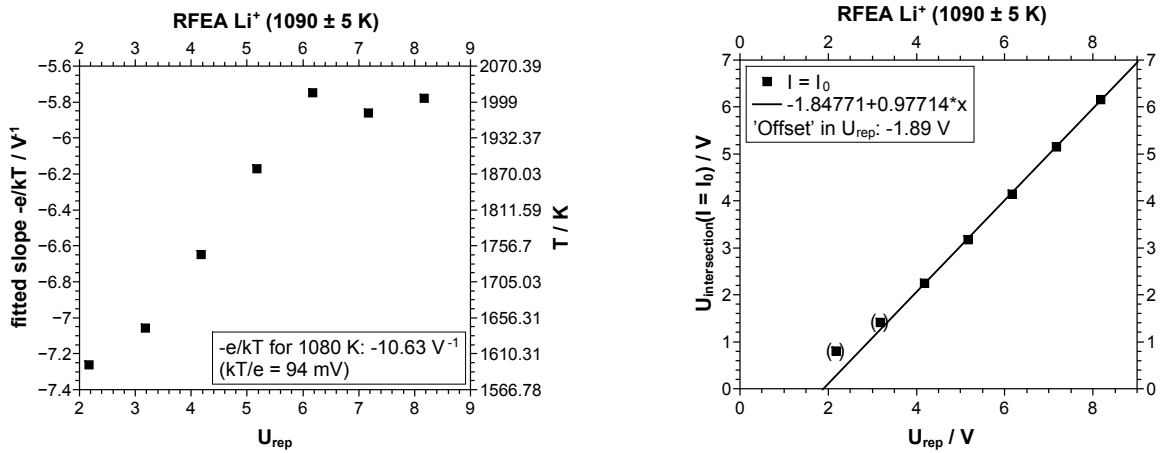


Abbildung 10.4.: Steigung der Fitgeraden in Abb. 10.3 und die Schnittpunkte $I_{\text{fit}} = I_0$ (d.h. $\ln(I/I_0) = 0$).

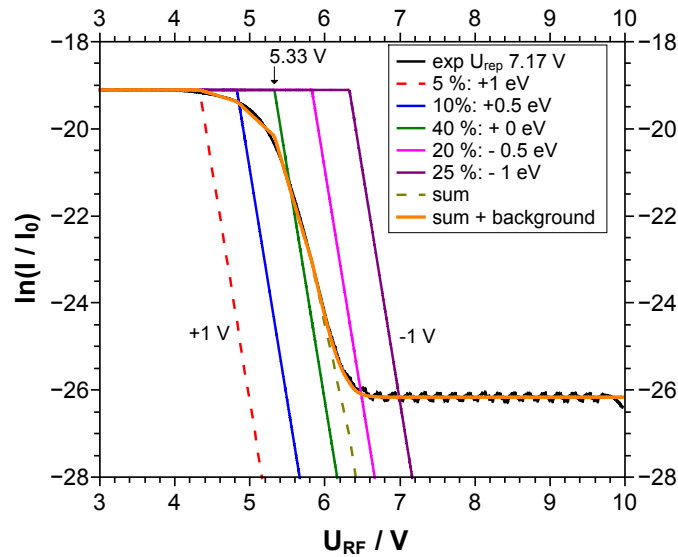


Abbildung 10.5.: Auswirkung einer Oberfläche mit inhomogener Austrittsarbeit. Die einzelnen Oberflächentypen verhalten sich jeweils ideal mit einer Steigung von -10.63 V^{-1} . Sie liegen in unterschiedlicher Häufigkeit vor und bilden in ihrer Summe die experimentell beobachtete Kurve.

10.4. Abhängigkeit des Li^+ -Stroms von der Repellerspannung

An einem anderem Filament mit dem gleichen Emitttermaterial wurde von S. Schuld auch ein etwas abgewandeltes Experiment durchgeführt: Die Repellerspannung wurde variiert, während U_{RF} auf Massepotential war. Es wurde bei sinkender Repellerspannung das Energieniveau des Emitters gesenkt. Aus einem anderen Blickwinkel steigen alle anderen Niveaus, insbesondere das von Netz und Detektor.

Dadurch wird theoretisch wie zuvor eine Energiebarriere erhöht, welche die Ionen thermisch zu überwinden haben. Dies entspräche alternativ einem Experiment, bei dem sowohl an die Netze als auch den Detektor dieselbe Bremsspannung angelegt wird. Prinzipiell wäre somit erstmal ein ähnlicher Kurvenverlauf zu erwarten, wobei gegebenenfalls einschränkend berücksichtigt werden muss, dass das Ion zwecks Detektion nun zunehmend langsamer auf die Detektorplatte auftritt. Die maximal zu überwindene Barriere kann nun an einem der drei Netze oder dem Detektor liegen (vgl. Abb. 10.6)

Die publizierten Daten sind in Abb. 10.7 gezeigt.^[79] Bei mittleren Repellerspannungen wird ein temperaturabhängiger Sättigungsstrom nach der Richardson-Dushman-Gleichung beobachtet, der bei sehr hohen Repellerspannungen durch den Schottky-Effekt zunimmt. Bei sehr niedrigen Repellerspannungen fällt der Strom quasi-exponentiell ab. Der beobachtete Kurvenverlauf ist jedoch komplizierter als bei der Bremsfeldmessung.

Zunächst sollen die Kurven miteinander verglichen werden. Um den Einfluss der thermischen Energie der Ionen auszugleichen, wird als Spannungsachse $U_{rep}e/k_B T$ gewählt: Dieselbe von U_{rep} abhängige Energiebarriere ist für heiße Ionen leichter zu überwinden. Der temperaturabhängige Sättigungsstrom wird durch Auftragen I/I_0 eliminiert. Werden nun die drei Kurven von 1080 K bis 1140 K miteinander verglichen, so zeigt sich, dass diese quasi exakt übereinander liegen (rechts oben in Abb. 10.7).

In der doppellogarithmischen Darstellung wird bei hohen Repellerspannungen zunächst der Sättigungsstrom beobachtet und bei niedrigeren Repellerspannungen schließlich ein Abknicken in einen linear abfallenden Strom. Dieser Knick wird bei höheren Emittertemperaturen zunehmend verwischt (unten in Abb. 10.7), was nahelegt, dass es sich hierbei um den Einfluss einer Raumladungszone handelt.^[9] Umgekehrt liegt somit bei 1090 K voraussichtlich noch keine nennenswerte Raumladungszonebegrenzung vor (vgl. vorigen Abschnitt).

Wird die Position des Knicks durch Extrapolation bestimmt, so liegt dieser bei ca. 3.8 V. Der bei der Bremsfeldmessung beobachtete Wert von 1.7 V bzw. 1.9 V hingegen tritt bei dieser Darstellung nicht als charakteristischer Punkt auf.

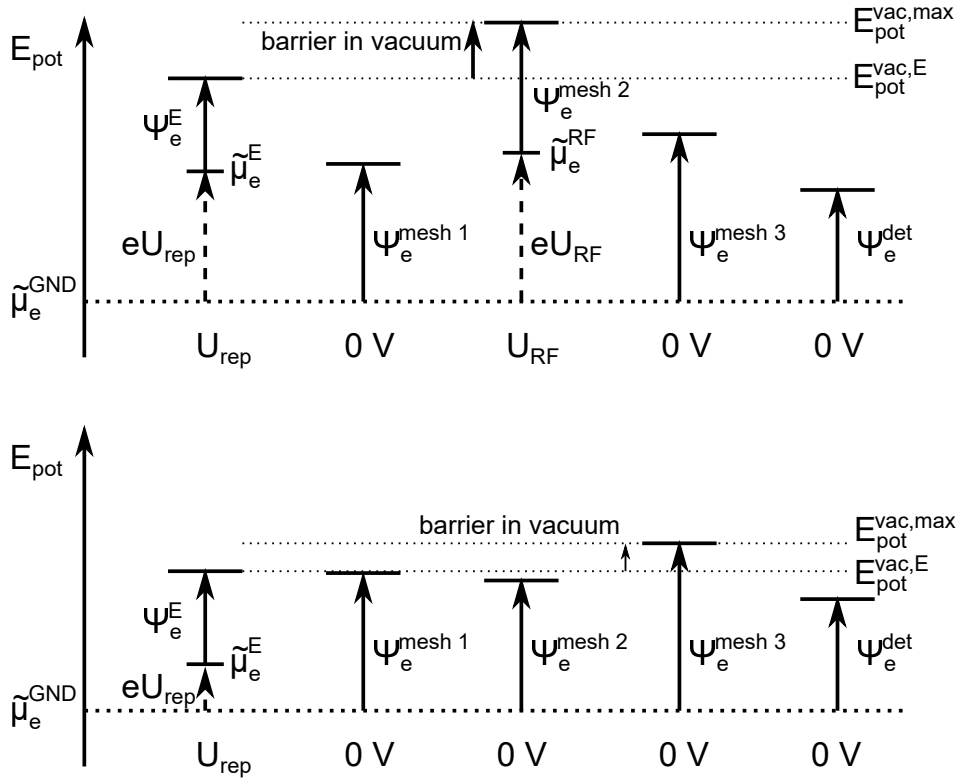


Abbildung 10.6.: Energieschema für die Variation der Bremsspannung U_{RF} (oben) und der Repellerspannung U_{rep} (unten), der Einfachheit halber diskutiert für Elektronen. Während im ersten Falle die zusätzliche Energiebarriere definiert im Vakuum vor dem zweiten Netz entsteht, ist im unteren Falle experimentell nicht eindeutig definiert, welches der geordneten Bauteile nun bremsend wirkt. Die erhaltenen Spannungsoffsets können sich daher unterscheiden.

Durch die konzeptionelle Verwandtschaft der beiden Experimente ist der Autor der Ansicht, dass auch hier der Knickpunkt die entscheidene Kenngröße darstellt und nicht eine extrapolierte Spannung, an der „kein Strom“ mehr fließt (Extrapolation auf Spannungsachse in einer linearen oder $(U_{\text{rep}})^{3/2}$ -Darstellung). Es zeigt sich, dass das gleiche Emittiermaterial bei dieser Experimentführung einen um etwa 2 V verschobenen Spannungsoffset aufweist.

Wie am Anfang des Abschnitts diskutiert, ist der Punkt höchster potentieller Energie bei dem zweiten Experiment nicht eindeutig räumlich zuzuordnen: Es könnte sich um eines drei Netze handeln oder um die Detektorelektrode. In diesem Experiment verschiebt sich der Spannungsoffset bei Wechsel des Filamentmaterials von Mo auf Pt um ca. 1 V ($\Psi_e(\text{Pt}) = 5.65\text{ eV}$, $\Psi_e(\text{Mo}) = 4.6\text{ eV}$ ^[67]), jedoch nicht, wenn die Edelstahl-Detektorelektrode mit Platin beschichtet wird.^[80] Dies legt nach Ansicht des Autoren

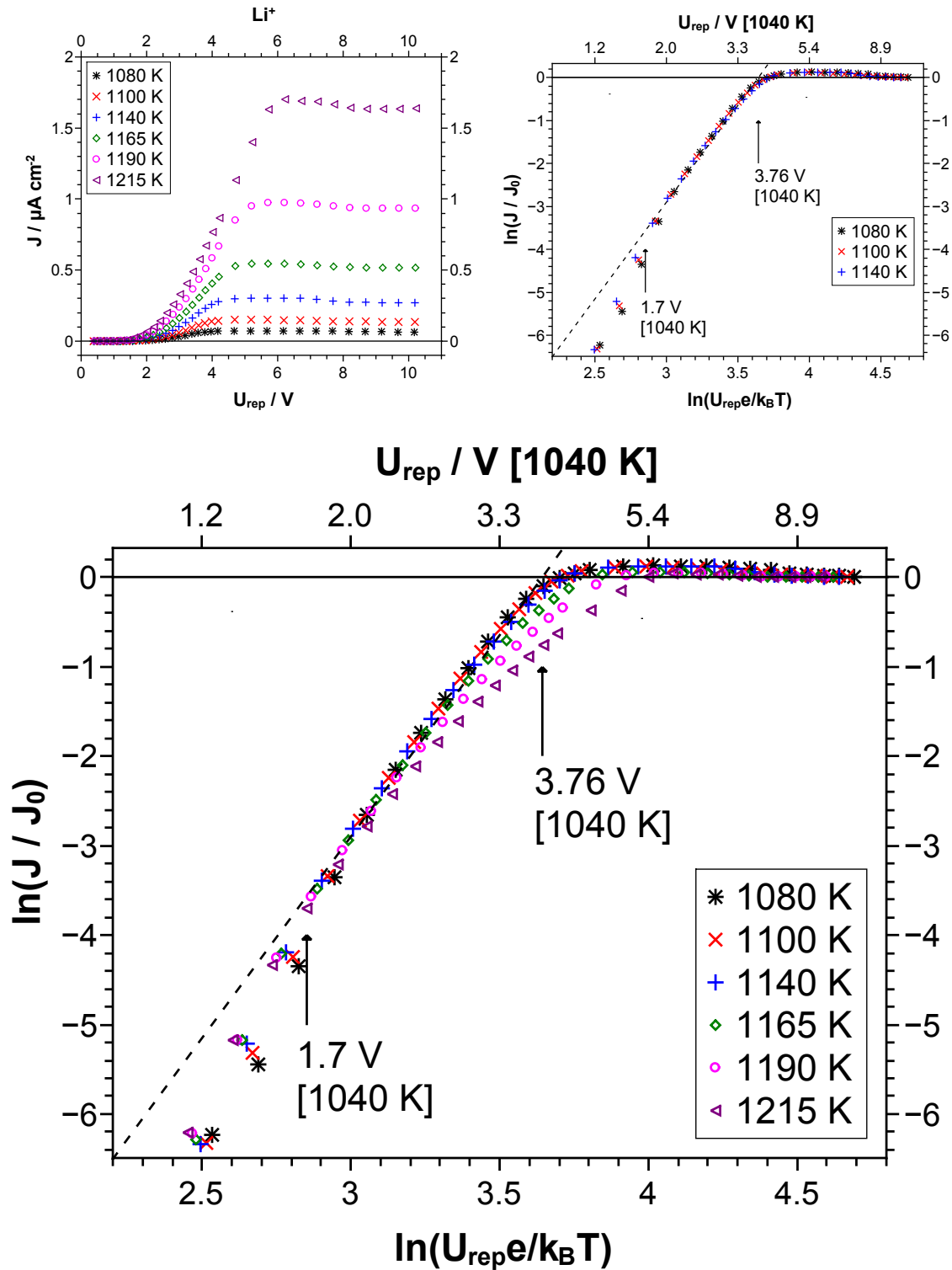


Abbildung 10.7.: Detektierter Li^+ -Strom aus Spodumen als Funktion der Repellerspannung und der Emittertemperatur (oben links: lineare Darstellung, sonst doppelt-logarithmisch). Daten entnommen aus^[79].

nahe, dass die höchste zu überwindene Barriere an einem der Netze liegt (aber voraussichtlich nicht am obigen Bremsnetz).

Die Steigung des linearen Bereichs beträgt für die niedrigen Temperaturen 4.5 ± 0.1 , was eine Potenzfunktion von $I = I_0 \cdot (eU_{rep}/k_B T)^{4.5}$ bedeuten würde (siehe gestrichelte Linie in Abb. 10.7). Nach der Child-Langmuir-Gleichung wäre $I \propto (U_{rep})^{1.5}$ und nach der Energiebarrieren-Argumentation $I \propto \exp(eU_{rep}/k_B T)$ erwartet worden. Bei der höchsten gemessenen Temperatur sind sogar zwei lineare Bereiche denkbar, wobei der im Bereich der Raumladungszone eine Steigung von 3 (statt 1.5) aufweist. Wird wie in der Publikation angenommen, dass dort Child-Langmuir-Verhalten herrscht, so liefert eine lineare Extrapolation der Kurve I gegen $U^{1.5}$ auf die Spannungsachse ($I = 0$) einen Wert von ca. 1.7 V.

Es ist nicht bekannt, wieso statt einem Exponentialverhalten hier ein solches Potenzverhalten auftritt. Es fällt auch auf, dass der extrapolierte Knick deutlich über dem Wert aus einer Bremsfeldmessung liegt. Da wie zuvor erwähnt effektiv vier Barrieren (drei Netze und die Detektorplatte) nach oben verschoben wurden, ist unklar, an welcher Stelle genau die Barriere auftritt (vgl. Abb. 10.6). Dies wiederum sollte entscheiden, welche thermodynamischen Größen von welchem der Bauteile eingeht.

Angesichts des Umstandes, dass Bremsfeldmessung und Variation der Repellerspannung zu unterschiedlichen Knickpunkten gelangen, wäre ein Kontrollexperiment sinnvoll: Beide Messungen sollten am selben Filament nacheinander durchgeführt werden und sinnvollerweise die vier Barrieren getrennt voneinander angehoben werden. Die erhaltenen Kurven könnten dann mit einem Absenken von U_{rep} verglichen werden, um zu bestimmen, welches Bauteil entscheidend war.

Möglicherweise stellt sich dann heraus, dass dieses Potenzverhalten eine Überlagerung der vier sehr ähnlich hohen Barrieren abbildet. An die Bauteile kann selbstverständlich auch eine negative Spannung von beispielsweise -5 V angelegt werden, um diese gezielt energetisch aus dem Weg zu bewegen.

10.5. Vergleich der Filament-Messungen mit dem BIIT-Modell

Die in den vorigen beiden Abschnitten genannten Messungen wurden von S. Schuld auch für die anderen Alkaliionen Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ durchgeführt.^[78] Die bei den Bremsfeldmessungen erhaltenen Offsets sind in Abb. 10.8 und Tab. 10.1 gezeigt. Der Spannungsoffset sinkt linear mit steigender ionischer Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$.

Besonderes Augenmerk möchte auf der Autor dieser Arbeit darauf lenken, dass die per Richardson-Dushman-Messung bestimmte ionische Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$ linear mit der

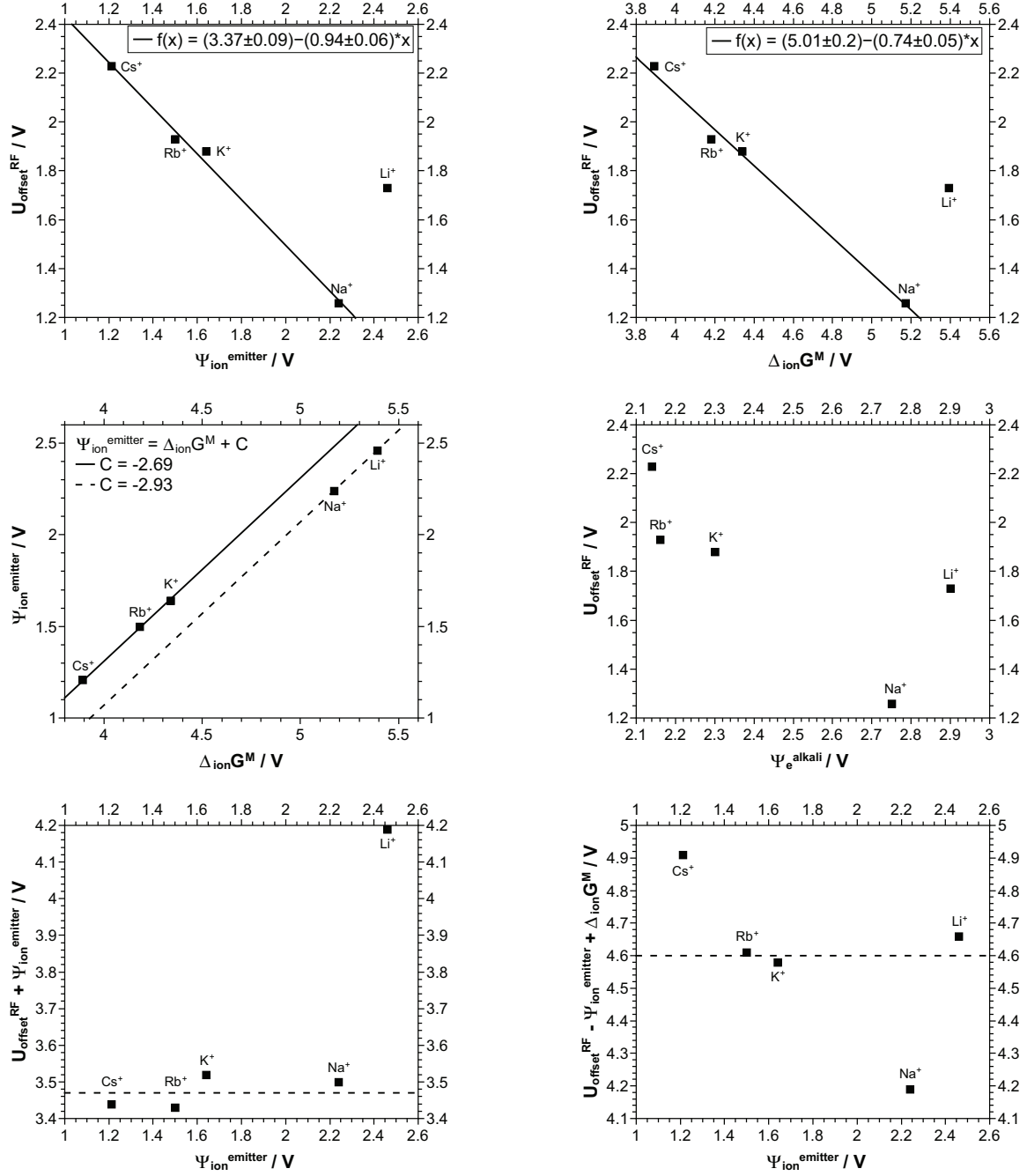


Abbildung 10.8.: Messwerte $\Psi_{\text{ion},M}^E$ und U_{offset}^{RF} für die Bremswertmessungen an den Alumosilikaten $\text{MAI}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), aufgetragen gegen verschiedene Größen. Daten von S. Schuld, entnommen aus [78].

Tabelle 10.1.: Spannungsoffsets U_{offset}^{RF} für Bremsfeldmessungen an den Alumosilikaten $MA\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) unter Verwendung des Filamentaufbaus. Als Spannungsoffset ist hier der Wendepunkt der Bremsfeldkurve definiert. Daten von S. Schuld, entnommen aus^[78].

Ion	$\Psi_{ion,M}^E$	U_{offset}^{RF}/V	Ψ_e^{Stahl}/V	Ψ_e^{Alkali}/V	$\Delta_{ion}G^M/\text{V}$	$\Delta_{ion}G^M - \Psi_{ion,M}^E/\text{V}$
Li^+	2.46	1.73 ± 0.07	4.6	2.9	5.39	2.93
Na^+	2.24	1.26 ± 0.03	4.6	2.75	5.17	2.93
K^+	1.64	1.88 ± 0.04	4.6	2.3	4.34	2.7
Rb^+	1.5	1.93 ± 0.06	4.6	2.16	4.18	2.68
Cs^+	1.21	2.23 ± 0.03	4.6	2.14	3.89	2.68

Ionisationsenergie des Alkaliatoms $\Delta_{ion}G^M$ steigt. Dementsprechend ist die Differenz aus beiden Größen für alle Ionen nahezu konstant ist.

Um die Abhängigkeit des Offsets von der ionischen Austrittsarbeit auszugleichen, sind somit zwei Ansätze möglich: Entweder wird die lineare Abhängigkeit ausgenutzt und $\Psi_{ion,M}^E$ zum Offset addiert, oder die Differenz von $\Delta_{ion}G^M - \Psi_{ion,M}^E$ wird hinzugefügt (Abb. 10.8 unten). Aus ersterem folgt der Zusammenhang

$$eU_{offset}^{RF} = 3.47 \text{ eV} - \Psi_{ion,M}^E \quad (10.1)$$

und aus zweiterem

$$eU_{offset}^{RF} = 4.6 \text{ eV} + \Psi_{ion,M}^E - \Delta_{ion}G^M \quad (10.2)$$

Die entscheidene Frage ist, welche physikalischen Größen in der Konstante 3.5 eV bzw. 4.6 eV stecken. Da die elektronische Austrittsarbeit von Molybdän ($\Psi_e^{Mo} = 4.6 \text{ eV}$) und Eisen bzw. Stahl ($\Psi_e^{Fe} = 4.5 \text{ eV}$) einen ähnlichen Zahlenwert haben und das Auftreten einer elektronischen Austrittsarbeit denkbar ist, hat S. Schuld folgende empirische Formel gefolgert:^[79]

$$eU_{offset}^{RF} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^{Mo} - \Delta_{ion}G^M \quad (4.35)$$

Wie in Kap. 4 beschrieben, so lassen sich bei Auftreten einer Barriere $\Psi_{ion,M}^D$ am Detektor zwei theoretische Fälle herleiten: Den Fall $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$ mit

$$eU_{offset}^{(3)} = \Delta\Psi_e^{E-D} = \Psi_e^E - \Psi_e^D = -\Psi_{ion,M}^E - \Psi_e^D + \Delta_{ion}G^M + \Delta_{at}G_M^E \quad (4.37)$$

Tabelle 10.2.: Literaturwerte für die reinen Alkalimetalle, sowie die aus dem Kreisprozess berechnete ionische Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^{Alkali}$ aus dem Metall.^[49]

Ion	$\Psi_e^{Alkali} / \text{V}$	$\Delta_{at}G_M^{Alkali} / \text{V}$	$\Delta_{ion}G^M / \text{V}$	$\Psi_{ion,M}^{Alkali} / \text{V}$
Li ⁺	2.9	1.41	5.39	3.90
Na ⁺	2.75	1.01	5.17	3.43
K ⁺	2.3	0.82	4.34	2.86
Rb ⁺	2.16	0.72	4.18	2.74
Cs ⁺	2.14	0.68	3.89	2.43

und den Fall $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$ mit

$$eU_{offset}^{(2)} = \Delta_R G^{atom} = \Delta\Psi_e^{E-D} + \Delta\Psi_{ion,M}^{E-D} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^E - \Delta_{ion}G^M - \Delta_{at}G_M^D \quad (4.36)$$

In die Konstanten 3.5 eV bzw. 4.6 eV darf nur eine Kombination von Größen eingehen, die nicht vom Alkaliion abhängt. Es ist erstaunlich, dass die Arbeit Ψ_e^E , um ein Elektron aus dem Alumosilikatgitter zu emittieren, daher scheinbar nicht mit dem gebundenen Alkaliion zusammenhängt. Da U_{offset}^{RF} eine elektronische Größe darstellt, ist ein lokales elektrochemisches Gleichgewicht nötig, um die ionische Austrittsarbeit an elektronische Größen zu koppeln. Dadurch wird zwangsläufig die Ionisationsenergie in den Spannungsoffset einfließen.

Die empirische Formel ähnelt dem Fall $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$ stark. Jedoch erfordert dies, dass die elektronische Austrittsarbeit aus dem Alumosilikat Ψ_e^E ähnlich hoch ist wie die aus Mo bzw. Fe, oder aber dass die Adsorptionsenthalpie vom Alkalimetall auf dem Detektor den alkaliionen-abhängigen Unterschied ausgleicht: $\Psi_e^E - \Delta_{at}G_M^D$ müsste eine Konstante ergeben. Wie am Beispiel K⁺@Ni(100) beschrieben, kann $\Delta_{at}G_M^D$ im Bereich von 1 V bis 2 V liegen. Die zum Absichern des Modells im Wesentlichen fehlende Größe ist die elektronische Austrittsarbeit aus dem Emitttermaterial Ψ_e^E .

Die ionische Austrittsarbeit aus dem Emitter $\Psi_{ion,M}^E$ und die Ionisationsenergie des Alkaliatoms $\Delta_{ion}G^M$ sind offenbar miteinander gekoppelte Größen, die mit unterschiedlichem Vorzeichen in den Spannungsoffset einfließen sollten. Damit ist nicht eindeutig, mit welchem Vorzeichen deren Differenz eingeht und somit welcher der beiden thermodynamischen Fälle vorliegt. Für die Zukunft wäre allerdings denkbar, $\Psi_{ion,M}^E$ durch Anlegen eines hohen elektrischen Felds vor dem Emitter gezielt zu reduzieren (Schottky-Effekt) und dann den Spannungsoffset zu messen. Dies sollte es erlauben, das Vorzeichen für $\pm\Psi_{ion,M}^E$ eindeutig zu bestimmen.

Tabelle 10.3.: Abschätzung der elektronischen Austrittsarbeit des Emitttermaterials Ψ_e^E auf Basis des theoretischen Modells für $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$, je nachdem ob die Detektorelektrode Stahl oder das Alkalimetall darstellen würde.

Ion	U_{offset}^{RF} / V	Ψ_e^E falls Ψ_e^{Stahl} / V	Ψ_e^E falls Ψ_e^{Alkali} / V
Li ⁺	1.73	4.63	6.33
Na ⁺	1.26	4.01	5.86
K ⁺	1.95	4.25	6.55
Rb ⁺	2.03	4.19	6.63
Cs ⁺	2.36	4.5	6.96

Unter der Annahme, dass der Fall $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$ vorliegt, liese sich die elektronische Austrittsarbeit des Emitttermaterials aus dem Spannungsoffset $eU_{offset}^{(3)} = \Psi_e^E - \Psi_e^D$ abschätzen (Tab. 10.3). Diese liegt im Bereich von 4 V bis 4.6 V, falls das bremsende Bauteil (voraussichtlich Netz) aus dem Alkalimetall besteht und zwischen 5.9 V und 7 V, falls es sich um Stahl handelt.

Zur Emission beispielsweise eines Lithiumions und eines Elektrons aus dem Emitttermaterial Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) wäre dann eine Energie von $\Psi_{ion,Li}^E + \Psi_e^E$ nötig, d.h. 7.1 eV oder 8.8 eV. Dies liegt etwas über der Summe von 6.8 eV, die sich aus der Ionisationsenergie von Lithium ($\Delta_{ion}G^{Li} = 5.4$ eV) und der Verdampfungsenthalpie von Lithium aus seinem Volumen ($\Delta_{at}G^{Li} = 1.4$ eV) ergibt. Der Unterschied ergäbe sich aus der Bindung des Lithium im Emitttermaterial (vgl. Kreisprozess in Abschnitt 3.4.2).

10.6. Vergleich der Modellsystem-Messungen mit dem BIIT-Modell

Wenn die fehlende Emitttergröße Ψ_e^E bzw. $\Delta_{at}G_M^E$ nicht ohne weiteres bestimmt werden kann, so ist ein alternativer Ansatz, die Emittterparameter konstant zu halten und den Detektor zu variieren. Dies wurde vom Autoren mittels des BIIT-Modellsystems durchgeführt. Hierbei wurden unter anderem folgende Beobachtungen gemacht

- Der Anfangsoffset sinkt mit steigender elektronischen Austrittsarbeit des Metalls Ψ_e^D oder ist konstant mit starker Streuung.
- Der Offset steigt, je länger die Metallelektrode beschossen wird. Die Verschiebung scheint nicht vom Material abzuhängen (1.6 ± 0.3 V für Pt und 1.9 ± 0.3 V für Ag).

- Der Sättigungswert des Offsets ist scheinbar kein fester Wert, oder konstant mit starker Streuung.
- Im direkten Vergleich haben zwei Elektroden (Cu, Pt) denselben Anfangsoffset. Wird nur eine der Elektroden für lange Zeit beschossen, so steigt nur deren Spannungsoffset. Ein wesentlicher Teil der Verschiebung muss somit vom Detektormaterial abhängen und nicht bloß vom Emitter.
- Ein Erhitzen der Detektorelektrode weit über die Sublimationstemperatur hinaus führt nicht zu einem Sinken des Spannungsoffsets.

Die Proportionalität $U_{offset} \propto -\Psi_e^D$ aus der ersten Beobachtung ist kompatibel zu der Richtung der Verschiebung: Durch die Alkalimetallbeschichtung sollte die elektronische Austrittsarbeit Ψ_e^D sinken und daher der Spannungsoffset steigen. Auf Basis der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten für K gegenüber Pt und Ag eine Verschiebung von 3.35 eV bzw. 1.96 eV zu erwarten gewesen, d.h. der experimentelle Wert fällt kleiner aus als erwartet.

Alternativ kommt die Verschiebung dadurch zustande, dass die ersten Lagen Alkalimetall stärker am Detektormetall gebunden werden als spätere. Dies lässt sich beispielsweise durch Messung der Verdampfungsenthalpie nachweisen.^[26] Ein anderer Nachweis für das Phänomen ist die sogenannte Unterpotentialabscheidung (aus einer Lösung): Vor Erreichen des Standardpotentials E_0 kommt es bereits bei einem niedrigeren Potential U_p zur Abscheidung eines Metallfilms auf der Fremdmetall-Elektrode. Es zeigt sich empirisch, dass die Unterpotentialverschiebung $\Delta U_{UPD} = U_p - E_0$ hierbei proportional zu der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten von Metallfilm und Substrat ist: $e\Delta U_{UPD} = \Delta\mu_M = 0.5\Delta\Psi_e$.^[44] Aufgrund letzterer Erklärung wäre jedoch erwartet worden, dass die Verschiebung für Ag kleiner ist als für Pt und mit ca. 1 V nur halb so hoch ist wie der experimentell beobachtete Wert. Für das System $K^+@Ni(110)$ sind $\Delta_{ion}G^K$, Ψ_e^{Film} und $\Delta_{at}G_K^{Ni(100)}$ aus der Literatur bekannt, weswegen sich ein solches Experiment für einen quantitativen Vergleich anbietet.^[26]

Wird angenommen, dass der Fall $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$ vorliegt und die zuerst genannte Beobachtung korrekt ist, so ergäbe sich aus der Ausgleichsgeraden $U_{offset}(t = 0) = (7 \pm 1) \text{ V} - (1 \pm 0.2) \cdot \Psi_e(\text{det})$ eine elektronische Austrittsarbeit aus dem Emittermaterial Leucit ($KAlSi_2O_6$) von $\Psi_e^E = (7 \pm 1) \text{ V}$, was vergleichbar ist mit der Wertespanne bei den Filament-Messungen (5.9 V bis 7 V). Die ionische Austrittsarbeit des verwendeten Leucit-Emitters bei einem anliegenden Feld von -2 kV/cm wurde mittels Richardson-Dushman-Messung bestimmt: $\Psi_K^E = (0.9 \pm 0.2) \text{ eV}$. Für Kaliummetall hat die Summe von Ionisationsenergie (4.34 eV) und Verdampfungsenthalpie (0.82 eV) einen Wert von

5.16 eV, sodass auch hier die Differenz zu $\Psi_e^E + \Psi_K^E = (7 \pm 1) + (0.9 \pm 0.2) \approx 7.9$ eV als Bindungsenergie der Kaliumionen im Emitter interpretiert werden könnte.

Der Autor ist allerdings der Ansicht, dass es die uneindeutige Datenlage nicht erlaubt, sicher zu entscheiden, welcher der thermodynamischen Fälle vorliegt. Wenn die Emittergrößen konstant sind, so wäre zu erwarten gewesen, dass der Sättigungswert des Spannungsoffsets unabhängig vom anfänglichen Metall ist: Nur die Grenzfläche zwischen Alkalimetallfilm und Vakuum sollte in den Offset eingehen. Unabhängig vom zugrunde liegenden Modell ist dies eine Beobachtung, die gemacht hätte werden müssen. Der gewünschte, definierte Endzustand ist somit offenbar noch nicht erreicht.

Dass zwei Elektroden im Direktvergleich denselben Anfangsoffset haben, sich anschließend aber durch Ionenbeschuss eine der beiden Elektroden gezielt verschieben lässt, ist ein gravierender Widerspruch innerhalb eines Experiments. Ersteres legt nahe, dass die Detektorgrößen ($\Psi_e^D, \Delta_{at}G_K^D$) nicht in den Spannungsoffset eingehen. Die Verschiebung nur für die beschossene Elektrode deutet jedoch auf das Gegenteil hin.

Möglicherweise wirkt die zur Flächendefinierung verwendete geerdete Maske störend, da diese nicht vollständig beschichtet werden kann: Ihr Durchmesser ist viel größer als der Strahldurchmesser. Dementsprechend wäre es versuchenswert, eine sehr kleine Metallelektrode zu verwenden (z.B. eine glattgeschliffene M2-Schraube mit ca. 4 mm Kopfdurchmesser), die durch eine Keramikplatte gesteckt wird. Hierdurch wäre es möglich, dass der Alkaliionenstrahl die gesamte Messelektrode beschichtet und somit möglicherweise der erwartete, konstante Sättigungsoffset für $M^+@M$ beobachtet wird.

10.7. Zusammenfassung

Von S. Schuld publizierte Messdaten zu Li^+ aus Spodumen wurden neu analysiert. Bei den betrachteten Bremsfeld-Messkurven wurde nun nicht mehr der Wendepunkt, sondern der interpolierte Knickpunkt der Bremsfeld-Kurve als Kenngröße diskutiert. Der Strom fällt nach Erreichen einer kritischen Bremsspannung U_{RF} wie theoretisch erwartet eindeutig exponentiell ab. Die beobachtete Steigung $m = -e/k_B T$ bei logarithmischer Auftragung $\ln(I(U_{RF})/I_0)$ ist flacher als die Emittertemperatur erwarten lässt. Ursache hierfür könnte eine Verteilung von (ionischen) Austrittsarbeiten am Emitter oder am bremsenden Netz sein. Aus dem Knickpunkt als Funktion der Repellerspannung ergibt sich ein Spannungsoffset von 1.89 ± 0.07 V für 1090 K.

Bei einem leicht abgewandelten Experiment wurde mit einer neuen Probe statt der Bremsspannung U_{RF} die Repellerspannung U_{rep} variiert. Trotz der konzeptionellen Verwandtheit der beiden Experimente sind die beobachteten Kurven komplizierter zu in-

interpretieren: Als Kurvenverlauf bei niedrigen Repellerspannungen trat statt einem exponentiellen Abfall eine Potenzfunktion $I = I_0 \cdot (eU_{rep}/k_B T)^{4.5}$ auf, was theoretisch nicht erklärt werden konnte.

Wird der Knickpunkt betrachtet, so hat sich dieser um ca. 2 V verschoben. Ursache hierfür könnte sein, dass der Punkt höchster potentieller Energie nun nicht am oben genannten Bremsnetz liegt. Der Detektor wurde durch S. Schuld durch Beschichtung mit Pt ausgeschlossen: Die Beschichtung bewirkte keine Verschiebung des beobachteten Spannungsoffsets (bzw. Knickpunkts). Ein Wechsel von Mo- auf Pt-Filament hingegen bewirkte eine Verschiebung.

Eine genauere Analyse der repellerspannungsabhängigen Kurven zeigte, dass bei den drei niedrigsten Temperaturen keine Raumladungsbegrenzung beobachtet wird und erst bei höheren Temperaturen ein Verschmieren des Knicks beobachtet wird. Nach Ansicht des Autors ist daher eine Auftragung der Messdaten nach Child-Langmuir-Gesetz Gl. (3.44) den physikalischen Gegebenheiten nicht angemessen (vgl. Abschnitt 3.6).

Es wurde angenommen, dass der Knickpunkt dann auftritt, wenn $q\Delta\varphi_{vac}^{E-D} = 0$ ist und $eU_{offset} = \Psi_e^E - \Psi_e^D$ gilt. In diesem Falle weisen die Alumosilikat-Emittermaterialien $\text{MAI}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) eine elektronische Austrittsarbeit Ψ_e^E von 4 eV bis 4.6 eV auf, falls das bremsende Bauteil (voraussichtlich das Netz) mit Alkalimetall beschichtet ist und 5.9 V bis 7 V, falls es sich um Stahl handelt. Für Lithium zum Beispiel liegt Summe aus diesem Wert und der ionischen Austrittsarbeit mit 7.1 eV oder 8.8 eV etwas oberhalb der Summe von Ionisierungsenergie und Verdampfungsenthalpie von Lithiummetall ($5.4 \text{ eV} + 1.4 \text{ eV} = 6.8 \text{ eV}$). Der Unterschied ergäbe sich durch die Bindung der Lithiumionen im Emittermaterial.

Durch die erneute Analyse zeigte sich die Proportionalität zwischen der ionischen Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$ und der Ionisationsenergie $\Delta_{ion}G^M$. Beide Größen sind offenbar miteinander gekoppelt, was es erschwerte, zu bestimmen, ob der Fall $q\Delta\varphi_{vac}^{E-D} = 0$ oder der Fall $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$ vorliegt. Durch geschicktes Ausnutzen des Schottky-Effekts liese sich $\Psi_{ion,M}^E$ unabhängig von $\Delta_{ion}G^M$ variieren, was ein Schlüsselexperiment zur Aufklärung dieser Frage darstellen sollte.

Ein alternativer Ansatz ist, eine gut definierte Detektorelektrode in Form eines Alkalimetallfilms zu erzeugen. Sämtliche nicht über den Film erklärbaren Effekte wären dem Emitter zuzurechnen. Dies wurde mittels BIIT-Messungen an Metallelektroden versucht. Unter Annahme des Falls $q\Delta\varphi_{vac}^{E-D} = 0$ ergibt sich aus der Ausgleichsgeraden der anfänglichen Spannungsoffsets eine elektronische Austrittsarbeit von $7 \pm 1 \text{ V}$ für Leucit KAlSi_2O_6 . Dieser ist in einem ähnlichen Bereich wie der Wert, der sich aus

den Bremsfeldmessungen ergeben hat. Dies illustriert erneut die Verwandtheit beider Experimente.

Eine zeitliche Erhöhung des Spannungsoffsets lies sich qualitativ durch ein Absenken der elektronischen Austrittsarbeit Ψ_e^D des Detektors erklären^[26] oder dadurch, dass der Abscheiden der ersten Monolagen energetisch begünstigt ist. Auf Basis der Unterpotentialabscheidung aus einer Lösung wäre eine Abhängigkeit von $0.5\Delta\Psi_e^D$ erwartet worden.^[44] Quantitativ fällt jedoch auf, dass die Verschiebung nahezu unabhängig von dem verwendeten Detektormaterial ist. Außerdem fällt sie mit 1.6 V bzw. 1.9 V geringer bzw. höher aus als die erwarteten Änderungen $\Delta\Psi_e^D$ bzw. $0.5\Delta\Psi_e^D$. Insbesondere ergab sich für den Sättigungsoffset kein konstanter Wert. Es wurde daher vermutet, dass der Endzustand der Elektrode besser definiert werden kann und möglicherweise das eine Detektorelektrode vorteilhaft ist, deren Durchmesser kleiner ist als der des Ionenstrahls.

Die vorliegende Datenlage impliziert in Hinblick auf den Anfangsoffset den Zusammenhang $U_{offset} \propto -\Psi_e^D$ und damit den Fall $q\Delta\varphi_{vac}^{E-D} = 0$. Dem gegenüber steht im Wesentlichen das direkte Vergleichsexperiment $K^+@Cu\#5/Pt\#21$. Dieses impliziert, dass der Anfangsoffset unabhängig von dem Detektormaterial ist, aber die Verschiebung auch eine Folge der Beschichtung ist und nicht ausschließlich mit dem Emitter zusammenhängt. Dieser scheinbare Widerspruch in letzterem Experiment konnte nicht gelöst werden.

Um abschließend klären zu können, ob die hier gemachte Interpretation des Spannungsoffsets korrekt ist, sind zusätzliche Messdaten nötig. Da ein Zusammenhang mit der elektronischen Austrittsarbeit vermutet wird und die je nach Oberflächenreinheit fluktuieren kann, liegt es nahe, mögliche Reproduktionsexperimente im Ultrahochvakuum durchzuführen. Die vorliegende Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten zweier verwendeter Detektorplatten liese sich mithilfe eines Elektronenstrahls messen, indem an die Detektorplatte eine Bremsspannung U_{RF} angelegt wird. Direkt im Anschluss könnten beide Platten mit einem Ionenstrahl untersucht werden. So könnte geprüft werden, ob die Änderung der elektronischen Austrittsarbeit durch die Beschichtung mit Alkalimetall mit einer Änderung des Spannungsoffsets U_{offset} für Ionen einhergeht. Möglicherweise klärt sich dann, warum bei langem Kaliumbeschuss die Offset-Verschiebung für Pt niedriger ist als die Differenz der Austrittsarbeiten $\Psi_e(Pt) - \Psi_e(K) = 3.35$ eV.

Idealerweise ist die elektronische Austrittsarbeit des Emitters bekannt. Dies wäre beispielsweise bei reinen Alkalimetallen als Ionenquelle der Fall, oder auch bei Verbindungen wie Lithiumcobaltoxid, deren Austrittsarbeit z.B. mittels Photoelektronenspektroskopie^[30,82] oder Kelvin-Sonden-Mikroskopie bestimmt wurde. Selbstverständlich muss

es sich um eine Verbindung handeln, die ausreichend emissionsstark^[78] ist, um obige Experimente durchzuführen. Es wäre alternativ auch denkbar, die elektronische Austrittsarbeit für die Alkali-Alumosilikate durch eine geeignete Technik zu bestimmen. Bei einer Bestimmung mittels Richardson-Dushman-Messung könnte als Problem auftreten, dass die Elektronenemission des heißen Molybdän-Filaments ($\Psi_e(\text{Mo}) = 4.6 \text{ eV}$) die Emission des Emitttermaterials ($\Psi_e(\text{KAlSi}_2\text{O}_6) \approx 7 \text{ eV}$) überdeckt. Es könnte versucht werden, ein Substrat mit dem Emitttermaterial zu beschichten und die Austrittsarbeit dann mittels Elektronen-Bremsfeld-Messung zu bestimmen.

Komplementär kann mit dem Experiment $\text{K}^+@\text{Ni}(110)$ eine Detektorelektrode verwendet, für die die beschichtungsabhängige elektronische Austrittsarbeit und Verdampfungsenthalpie bekannt sind.^[26] So ließe sich prüfen, ob die quantitative Verschiebung des Spannungsoffsets nur von Ψ_e^D oder auch von $\Delta_{at}G_M^D$ abhängt. So könnte geprüft werden, ob der Offset den Wert $\Delta\Psi_e^{E-D}$ oder den reduzierten Wert $\Delta\Psi_e^{E-D} + \Delta\Psi_{ion,M}^{E-D}$ annimmt und somit welcher der beiden thermodynamischen Fälle vorliegt.

11. Elektrodifusionsprofile: Rb@Ca30-K vs K@Ca30-Rb

11.1. Fragestellung

Durch BIIT lassen sich Elektrodifusionsprofile beispielsweise in ionenleitenden Gläsern erzeugen. Dies erlaubt einen Rückschluss auf die Diffusionskoeffizienten der Ionen, die an den Ladungstransport beteiligt sind. Dies wurde erstmals 2012 durch L. Rossrucker mittels eines K^+ Langzeitbombardements des Na^+ -enthaltenden Calciumphosphatglases Ca30-Na gezeigt ($0.25 Na_2O \cdot 0.3 CaO \cdot 0.45 P_2O_5$).^[74] Es wurde beobachtet, dass auf den ersten 100 nm bis zu 80-90% der ursprünglich anwesenden Natriumionen durch Kaliumionen verdrängt wurden. Diese oberflächennahe Schicht des Glases - im Folgenden als Verarmungszone bezeichnet - hatte somit nach dem Experiment eine von der Tiefe abhängende Zusammensetzung.

Das experimentell durch Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) erhaltende Tiefenprofil wurde anschließend auf Basis der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung theoretisch modelliert (Abschnitt 6.3), wobei die Diffusionskoeffizienten der beiden Alkali-Ionen die Anpassungsparameter sind. Dabei zeigte sich, dass es für eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment nötig ist, den Diffusionskoeffizient D_{Na} vom mobileren Natrium als konzentrationsabhängig anzunehmen. Der Diffusionskoeffizient D_K vom langsameren Kalium hingegen konnte als unabhängig von der Zusammensetzung der Verarmungszone angenommen werden.^[74] Von der Zusammensetzung abhängige Diffusionskoeffizienten sind in der Literatur als Mischalkaliefekt (MAE) bekannt,^[38] weswegen sich die Frage stellt, inwieweit BIIT geeignet ist, dieses Phänomen zu untersuchen bzw. welchen wissenschaftlichen Beitrag die BIIT-Methode liefern kann.

Um einer Antwort auf diese Frage näher zu kommen, wurden zunächst folgende Teilfragen untersucht:

1. Tritt das Phänomen, dass einer der beiden Diffusionskoeffizienten als konzentrationsabhängig angenommen werden kann, auch bei anderen Kombinationen von Alkaliionen auf, z. B. K^+ und Rb^+ ? Erscheint womöglich immer der Diffusionskoeffizient des langsameren oder größeren Ions als unabhängig von der Konzentra-

tion? Oder tritt immer bei dem Bombarderion keine Konzentrationsabhängigkeit auf?

2. Was wird beobachtet, wenn das kaliumhaltige Calciumphosphatglas $Ca30-K$ mit Rb^+ und im Vergleich dazu das rubidiumhaltige Glas $Ca30-Rb$ mit K^+ beschossen wird? Wenn durch das Experiment ein Glas oberflächennah in das jeweils andere Glas überführt wird, wird dann möglicherweise dieselbe Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten beobachtet?

Über das hierzu durchgeführte Experiment hat der Autor bereits 2014 in Z. Phys. Chem. berichtet.^[10]

11.2. Experimentelle Bedingungen

Als Proben für dieses Vergleichsexperiment wurden die $Ca30-X$ Gläser mit $X = K^+$, Rb^+ gewählt. Sie haben eine stöchiometrische Zusammensetzung 25% X_2O - 30% CaO - 45% P_2O_5 und wurden durch J. Martin mittels Melt-Quench-Methode aus einer stöchiometrischen Mischung von X_2CO_3 , $CaCO_3$ und $(NH_4)HPO_4$ hergestellt (siehe Abschnitt 90).

Als Ionenemitter dienten Gemische aus vier Teilen Molybdänpulver und einem Teil synthetischen Kaliumleucits ($KAlSi_2O_6$) bzw. Rubidiumleucits ($RbAlSi_2O_6$), welche durch Mitarbeiter der AG Harbrecht synthetisiert wurden. Das elektrische Feld vor dem Emitter betrug -2 kV/cm und der Druck in der Apparatur ca. $2 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$.

Um die Leitfähigkeiten der beiden Gläser zu bestimmen, wurden diese zunächst mit ihrem jeweils nativen Alkaliion untersucht, d.h. z. B. $Ca30-K$ mit K^+ . Dies wurde von J. Martin in Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.^[54–56] Anschließend wurde vom Autoren das Langzeit-Experiment $Rb@Ca30-K$ und von P. Menezes das Experiment $K@Ca30-Rb$ durchgeführt. Die entstandenen Diffusionsprofile wurden von J. Zakel mittels ToF-SIMS gemessen und nach Normierung durch den Autoren von M. Schäfer auf Basis der NPP-Gleichungen simuliert.

Die genauen experimentellen Parameter für die beiden Langzeitbombardements befinden sich in Tab. 11.1. Beide Gläser wurden bei derselben Temperatur von 95°C beschossen. Die Experimente wurden beide so gut wie damals experimentell möglich im linearen Bereich der BIIT Strom-Spannungs-Kennlinie durchgeführt, damit der Ladungseintrag homogen erfolgt und im Wesentlichen durch die Leitfähigkeit der Probe bestimmt wird. Der Kaliumemitter hatte als Heizquelle das alte Glühkerzen-Design,

Tabelle 11.1.: Experimentelle Parameter für die Calciumphosphatglas-Langzeitbombardements K@Ca30-Rb und Rb@Ca30-K. Die Blindströme betrugen ca. 30...40 nA Rb⁺ bzw. 2...4 nA K⁺.

Experiment	$T / ^\circ\text{C}$	U_{rep} / V	$d_{glass} / \mu\text{m}$	$E / \text{V/mm}$	A / mm^2	t / h	Q / mC
K@Ca30-Rb	95	300	330	909	50.3	506	1.89
Rb@Ca30-K	95	563	610	923	50.3	118	2.45

weswegen der maximale Rückseitenstrom auf wenige nA begrenzt war (vgl. Abschnitt 7.2).

Für ein 50-100 nm tiefes Profil ist eine Ladung von etwa 2 mC nötig, was bei einem Rückseitenstrom von 1 nA eine Beschussdauer von 556 h (23 Tage) bedeutet. Da P. Menezes in seiner Doktorarbeit systematisch Langzeitbombardements bei ca. 100°C durchgeführte, musste die geringe Leitfähigkeit der Gläser daher durch ein hohes elektrisches Feld $E = \frac{U_{Rep}}{d}$ durch die Probe von ca. 900 V/mm ausgeglichen werden. Der restliche Ausgleich erfolgte durch die Bombardementzeit von 5 bzw. 21 Tagen. Es ist zu berücksichtigen, dass Ca30-K etwa fünf mal so leitfähig ist wie Ca30-Rb.

11.3. Leitfähigkeitsmessungen

Durch das Messen des Rückseitenstroms bei unterschiedlichen Temperaturen und Repellerspannungen konnte die Gleichstromleitfähigkeit der beiden Gläser bestimmt werden. Aus einer Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitswerte gegen die reziproke Temperatur lässt sich die Aktivierungsenergie für den dc-Transport gewinnen: $(0.96 \pm 0.05) \text{ eV}$ für K@Ca30-K und $(1.05 \pm 0.05) \text{ eV}$ für Rb@Ca30-Rb (Abb. 11.1). Diese Werte stimmen hervorragend mit den Werten aus Vergleichsmessungen mittels Impedanzspektroskopie überein: $E_A(\text{IS, Ca30} - \text{K}) = (1.04 \pm 0.04) \text{ eV}$ bzw. $E_A(\text{IS, Ca30} - \text{Rb}) = (1.04 \pm 0.04) \text{ eV}$. Auch die absoluten Leitfähigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung.

11.4. Normierung der Tiefenprofile

Nach den Langzeitbombardements mit vergleichbarem elektrischen Feld und vergleichbarer eingetragener Ladung wurden für jedes Glas an mehreren Positionen ToF-SIMS-Tiefenprofile aufgenommen. Für Ca30-Rb sind die erhaltenen Profile unabhängig von der Position innerhalb der beschossenen Fläche, sodass hier ein homogener Beschuss vorlag. Für Ca30-K kann eine Ortsabhängigkeit der Profile beobachtet werden, was zu erwarten war, da der gemessene Rückseitenstrom mit ca. 3 nA deutlich unter dem

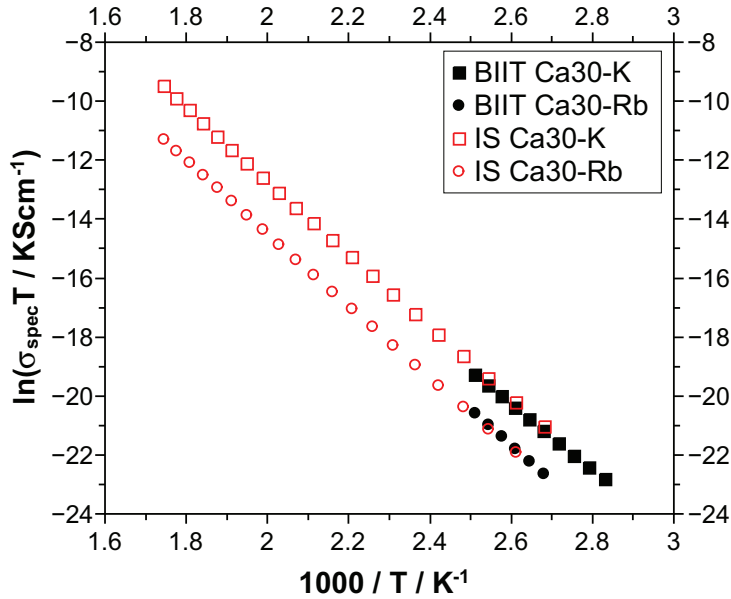


Abbildung 11.1.: Temperaturabhängige, spezifischen Leitfähigkeit der Gläser Ca30-K und Ca30-Rb im Vergleich zu Impedanzspektroskopie-Messungen an Gläsern derselben Charge. Daten entnommen aus^[55].

erwarteten Wert von 5.78 nA lag und somit Teile des Glases nicht vollständig auf die Repellerspannung aufgeladen werden konnten (vgl. Abb. 11.2).

Die aufgenommenen Intensitäts-Sputterzeit-Graphen mussten in Konzentrations-Tiefe-Diagramme umgerechnet werden. Es wird angenommen, dass die Sputterrate (nm/s) bei der ToF-SIMS Messung konstant war und sich nicht mit der veränderlichen Glaszusammensetzung ändert. In diesem Fall kann durch das Messen der Sputterkratertiefe mittels Dektak-Profilometer die Zeitachse linear in eine Ortsachse umgerechnet werden:

$$z = \frac{z_{\text{crater}}}{t_{\text{sputter}, \text{max}}} t_{\text{sputter}} \quad (6.11)$$

Zur Umrechnung der ToF-SIMS-Signalintensität in Konzentrationen wird angenommen, dass die eingetragene Ladungsmenge der Ladung an verdrängten nativen Ionen entspricht (Elektroneutralität). Das Signal des nativen Ions im Volumen wird auf 1 gesetzt und die einem bestimmten Abschnitt der Verarmungszone fehlende Fläche (und somit Ladung) bestimmt. Das Fremdionen-Signal wird mit einem Faktor multipliziert, sodass die Fläche unter diesem Signal in dem Intervall dieselbe Größe hat. Wie später in Abschnitt 12.5 noch genauer diskutiert wird, geht hier mitunter die subtile Annahme ein, dass die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen nicht von der Zusammensetzung des Glases abhängt.

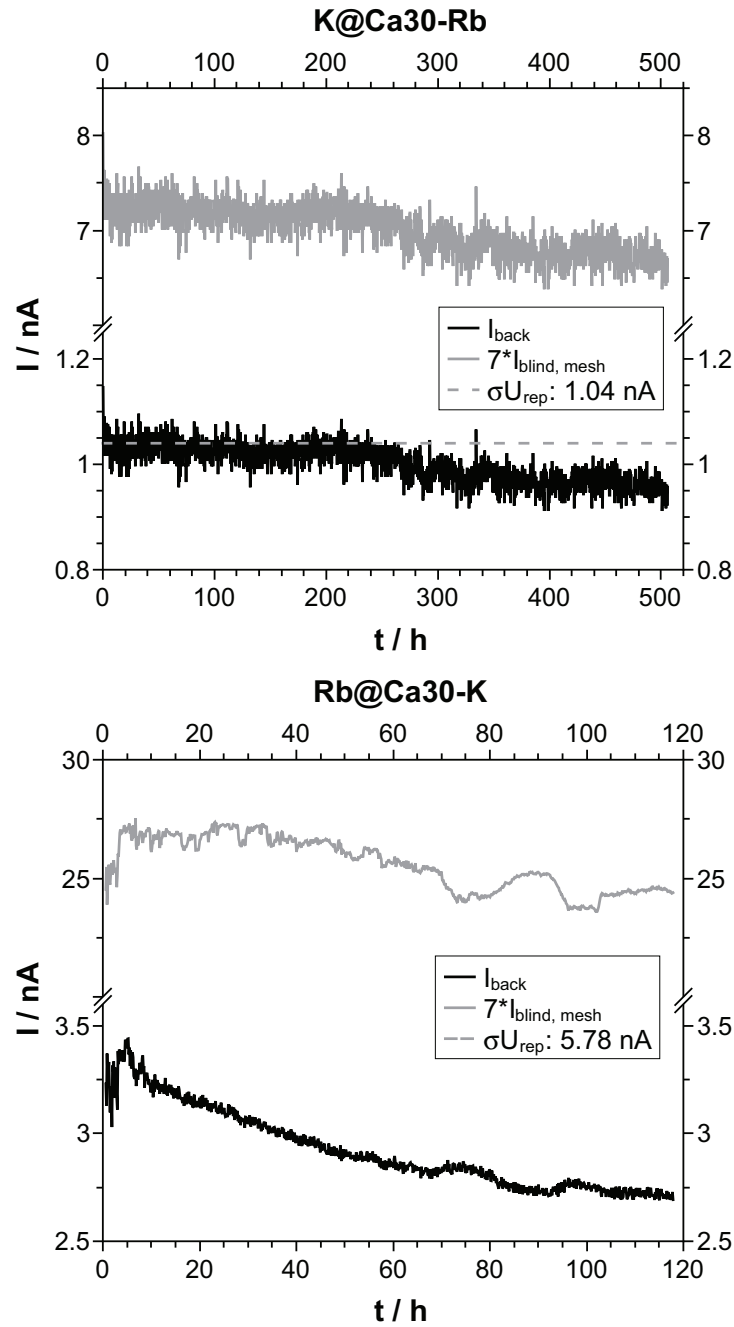


Abbildung 11.2.: Strom-Zeit-Kurven der Langzeitbombardements K@Ca30Rb und Rb@Ca30K. Im ersten Fall sinkt der Rückseitenstrom von 1.07 nA auf 0.98 nA (-8.4%), bei Ca30K von 3.39 nA auf 2.72 nA (-19.7%). Die aus den Leitfähigkeitsmessungen erwarteten Rückseitenströme betragen 1.04 nA und 5.78 nA. Im Falle von K@Ca30Rb war der Beschuss somit voraussichtlich homogen, während die Glasoberfläche bei Rb@Ca30K inhomogen aufgeladen wurde.

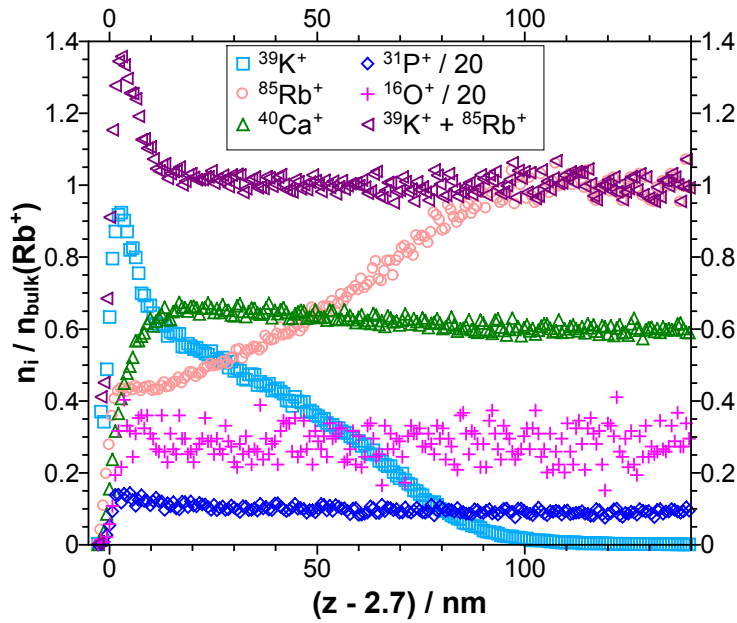


Abbildung 11.3.: Normiertes Elektrodifusionsprofil des Langzeitbombardements K@Ca30Rb ($n_{bulk}(Rb^+) = 6.885 \cdot 10^{27}$ Ionen / m³).

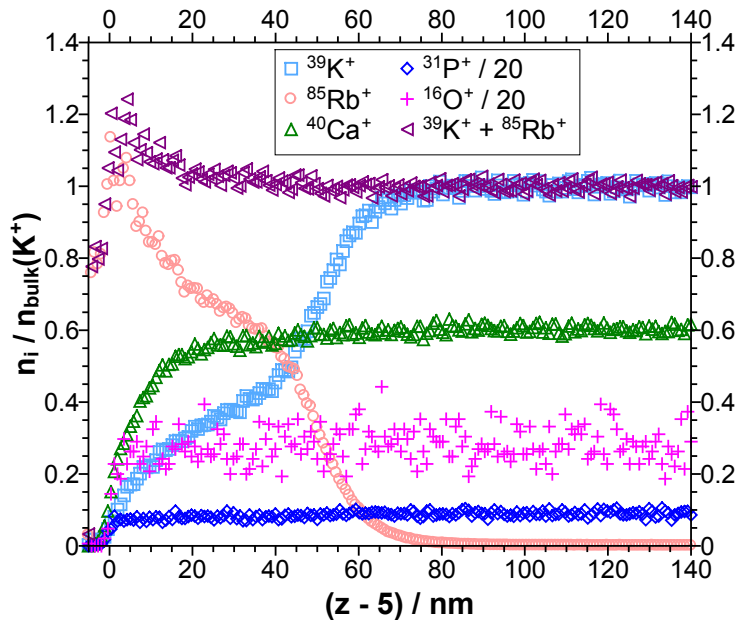


Abbildung 11.4.: Normiertes Elektrodifusionsprofil des Langzeitbombardements Rb@Ca30K ($n_{bulk}(K^+) = 7.351 \cdot 10^{27}$ Ionen / m³).

Die so normierten Tiefenprofile sind in Abb. 11.3 und 11.4 gezeigt. Es wurde jeweils das tiefste gemessene SIMS-Profil verwendet. Der Glasanfang wurde auf ca. 50% des Phosphorsignals gelegt. Es kann in beiden Fällen beobachtet werden, dass das jeweilige Fremdion das native Ion verdrängt hat (rote und blaue Punkte). Allerdings fällt sofort auf, dass die Profilfront im Falle von K@Ca30-Rb vergleichsweise flach ist und in der Verarmungszone noch 40% an Rubidium verbleiben. Im umgekehrten Experiment Rb@Ca30-K kann das native Ion Kalium auf unter 20% verdrängt werden.

Wird die Summe der beiden Alkaliionenkonzentrationen betrachtet, so fällt auf, dass diese sich - bis auf die ersten 10 nm - jeweils auf eins und somit auf die Alkaliionendichte im Volumen ergänzen. Dies deutet darauf hin, dass ein 1:1 Austausch stattfindet, das Phosphat-Netzwerk unverändert eine gleich bleibende Menge Anionen zur Verfügung stellt und sich die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen während der ToF-SIMS-Messung nicht mit der Tiefe ändert. In den ersten 10 nm liegt jeweils ein Überschuss an Alkaliionen vor. Gleichzeitig ist das als ursprünglich als immobil angenommene Ca^{2+} genau in diesem Bereich verarmt und sein Signal daher nicht über das ganze Profil konstant.

Werden die bewegten Ladungen betrachtet, so ergibt sich, dass im Falle vom inhomogenen Bombardement Rb@Ca30-K 2.307 mC an Rb^+ eingetragen wurden, während sich 2.128 mC K^+ und 0.255 mC Ca^{2+} verdrängt wurden (Summe: 2.383 mC). Durch Integration der Strom-Zeit-Kurve ergibt sich eine Ladung von $Q_{BIIT} = 1.24$ mC und aus der dc-Leitfähigkeit $Q_{theo} = \sigma U_{rep} t = 2.455$ mC. Im Vergleich zum Theoriewert wurden also bloß 6% bzw. 3% zu wenig an Ladung im Tiefenprofil gefunden. Durch die Messung mehrerer Tiefenprofile und Wahl des Tiefsten ist es offenbar gelungen, eine Position zu erhalten, die vollständig aufgeladen wurde.

Im Falle von K@Ca30-Rb wurden 2.026 mC an K^+ eingebracht, während 1.864 mC Rb^+ und 0.113 mC Ca^{2+} verdrängt wurden (Summe: 1.977 mC). Erwartet wurden $Q_{BIIT} = 1.82$ mC bzw. $Q_{theo} = 1.89$ mC, sodass hier zwischen 5% und 10% zuviel an Ladung gefunden wurden.

Insgesamt zeigt sich, dass die Ladungsmengen, die sich aus der BIIT-Messung und dem ToF-SIMS-Profil ergeben, um maximal 10% unterscheiden und damit gut übereinstimmen. Die im Profil verdrängte Ladung und die eingebrachte Ladung stimmen - sofern die Ca^{2+} Mobilität berücksichtigt wird - sehr gut überein und die Anreicherung des Fremdions direkt an der Oberfläche lässt sich somit verstehen, ohne dass es zu einem Konflikt mit der zu erwartenden Elektroneutralität des Glases kommt.

11.5. NPP-Simulation

Es soll nun gezeigt werden, wie die erhaltenden Elektrodifusionsprofile mit dem Nernst-Planck-Poisson-Modell beschrieben werden können. Die Mobilität von Ca^{2+} wurde in den folgenden Simulationen nicht berücksichtigt. Eine diesbezügliche Analyse findet sich in anderen Arbeiten der Arbeitsgruppe. ^[51,52]

Das NPP-Modell besitzt als freie Parameter die beiden Diffusionskoeffizienten D_{Rb} und D_{K} . Da sie prinzipiell konzentrationsabhängig sein könnten, werden sie über folgende Sigmoidal-Funktion definiert:

$$D_i(x_i) = D_{i,\min} + \frac{D_{i,\text{prop}}}{1 + k_1 \exp(-k_2 x_i)} \quad (11.1)$$

Hierbei stellt $D_{i,\min}$ den niedrigsten Diffusionskoeffizienten dar, den das Ion haben kann. $D_{i,\text{prop}}$ stellt den oberen Grenzwert der Funktion für hohe x_i dar, während k_2 das Ausmaß der Konzentrationsabhängigkeit angibt (Steigung in Abb. 11.7). Der Fitfaktor k_1 verschiebt die Kurve seitlich und legt fest, wie schnell zwischen einer Steigung 0 und einer Steigung k_2 gewechselt wird. Für den genauen Zusammenhang mit einer alternativen Schreibweise siehe auch Abschnitt 12.6.1. Das Modell hat somit bis zu 8 freie Parameter (4 je Ion).

In Abb. 11.7 sind die Diffusionskoeffizienten gezeigt, die verwendet wurden, um die beiden Elektrodifusionsprofile zu beschreiben. Die Werte für $D_{i,\text{prop}}$ für das jeweilige native Ion ergeben sich mittels Nernst-Einstein-Gleichung (Gl. (2.21)) aus der Gleichstromleitfähigkeit des Glases ($D_{\text{Rb}}(\text{bulk}) = 6.60 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{\text{K}}(\text{bulk}) = 3.50 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 95 °C).

Es wurden zunächst Simulationen durchgeführt, bei denen beide Diffusionskoeffizienten konzentrationsunabhängig bei diesen Werten gehalten wurden. Dann wurden Simulationen durchgeführt, bei denen der Diffusionskoeffizient von Kalium als konzentrationsabhängig angenommen wird, während D_{Rb} konstant bleibt.

In Abb. 11.5 und 11.6 sind die experimentellen und simulierten Kurven gezeigt. Bei Verwendung von konstanten Diffusionskoeffizienten (gepunktete Linie) ist die Verarmung von Rb^+ in K@Ca30Rb zu gering und bei Rb@Ca30K tritt kein zweiter Wendepunkt auf. In beiden Fällen ist K^+ somit in den rubidiumreichen Gebieten des Profils zu mobil und bewegt sich daher anstelle von Rb^+ . Um dem entgegen zu wirken, muss eine Konzentrationsabhängigkeit gewählt werden, bei der D_{K} sinkt, je mehr Rubidium sich im modifizierten Glas befindet (d.h. je niedriger x_{K} ist).

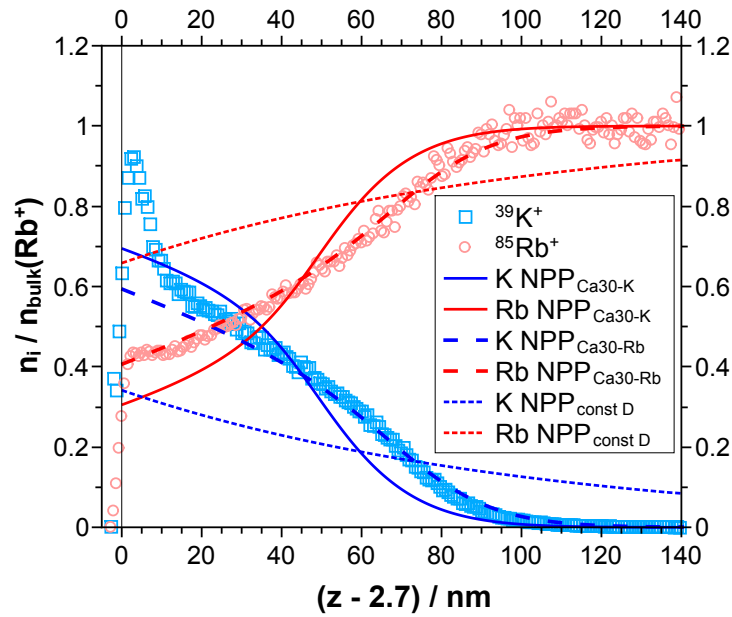


Abbildung 11.5.: Modellerte und experimentelle Elektrodifusionsprofile des Langzeitbombardements K@Ca30Rb ($n_{bulk}(Rb^+) = 6.885 \cdot 10^{27}$ Ionen / m³).

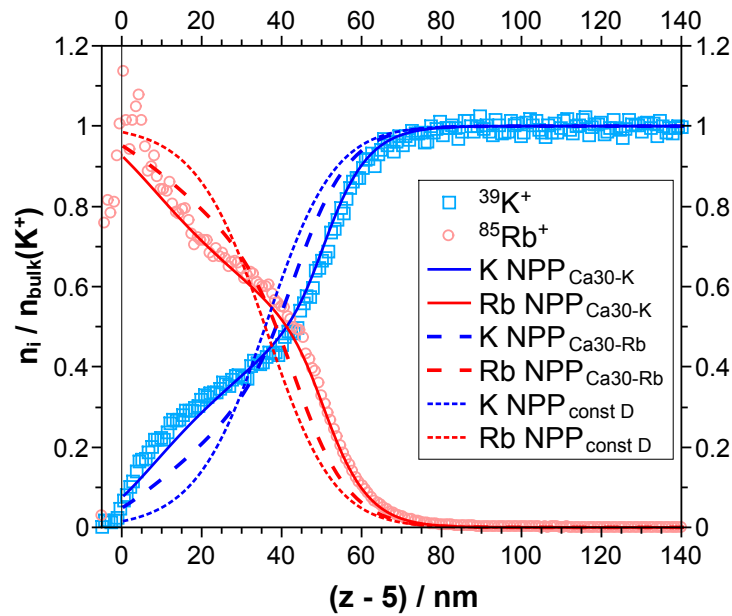


Abbildung 11.6.: Modellerte und experimentelle Elektrodifusionsprofile des Langzeitbombardements Rb@Ca30K ($n_{bulk}(K^+) = 7.351 \cdot 10^{27}$ Ionen / m³).

Tabelle 11.2.: Simulationsparameter die Calciumphosphatglas-Langzeitbombardements K@Ca30-Rb und Rb@Ca30-K. Für die jeweils reinen Gläser ergibt sich aus der dc-Leitfähigkeit $D_{\text{Rb}}(\text{bulk}) = 6.60 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{\text{K}}(\text{bulk}) = 3.50 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ als Randbedingungen. D_{Rb} wird bei diesem Wert gehalten, während D_{K} konzentrationsabhängig ist (siehe Gl. (11.1)).

Experiment	k_1	k_2	$D_{\text{prop}}(K) / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{min}}(K) / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
K@Ca30-Rb	60	6.5	$3.50 \cdot 10^{-21}$	$3.05 \cdot 10^{-22}$
Rb@Ca30-K	2000	10	$3.55 \cdot 10^{-21}$	$2.50 \cdot 10^{-22}$

Wird dies getan, so wird eine gute Übereinstimmung erhalten, wenn die Parameter wie in Tab. 11.2 gezeigt gewählt werden. Die Kurven der besten Simulationsparameter für Ca30-K sind als durchgezogene Linien gezeigt, während die von Ca30-Rb gestrichelt dargestellt werden. Wie in Abb. 11.5 und 11.6 zu erkennen, konnte jeweils eine gute Übereinstimmung von Modell und experimentellem Profil erreicht werden. Die hierzu nötige Konzentrationsabhängigkeit von D_{K} unterscheidet sich allerdings zwischen beiden Gläsern (Abb. 11.7).

11.6. Schlussfolgerungen

Es wird somit gesehen, dass die Bestimmung von $D_{\text{K}}(x_{\text{K}})$ und $D_{\text{Rb}}(x_{\text{K}})$ ausgehend von Ca30-K ($x_{\text{K}} = 1$) und Ca30-Rb ($x_{\text{Rb}} = 1$) qualitativ ähnliche Ergebnisse liefert. Quantitativ schneiden sich die beiden Diffusionskoeffizienten allerdings bei unterschiedlichen Schnittpunkten (Ca30-K: $x_{\text{K}} = 0.56$, Ca30-Rb: $x_{\text{K}} = 0.29$) und D_{K} zeigt unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeiten.

Die Transporteigenschaften im Glas resultieren aus dem Wechselspiel der mobilen Kationen mit den Lücken im Phosphat-Netzwerk. Wenn nun Kalium durch Rubidium ersetzt wird (bzw. umgekehrt) und damit das Kaliumglas quasi in das Rubidiumglas überführt wird, handelt es sich dabei bloß um einen Austausch des Kations, oder reagiert das Phosphat-Netzwerk auf diesen Austausch?

Wenn sich das Glasnetzwerk bei 95°C - und damit deutlich unter dem Glaspunkt $T_g(\text{Ca30} - \text{K}) = 401^\circ\text{C}$ bzw. $T_g(\text{Ca30} - \text{Rb}) = 418^\circ\text{C}$ ^[55] - problemlos an die jeweilige Kationenart K^+ bzw. Rb^+ anpassen könnte, so wäre zu erwarten gewesen, dass dieselbe Konzentrationsabhängigkeit erhalten wird. Offenbar reicht die Zeitskala des Experiments mit einigen Tagen hierzu nicht aus. Stattdessen wird beobachtet, dass Kalium im Phosphatnetzwerk von Ca30-Rb offenbar etwas mobiler ist als in dem an Kalium angepassten Netzwerk von Ca30-K.

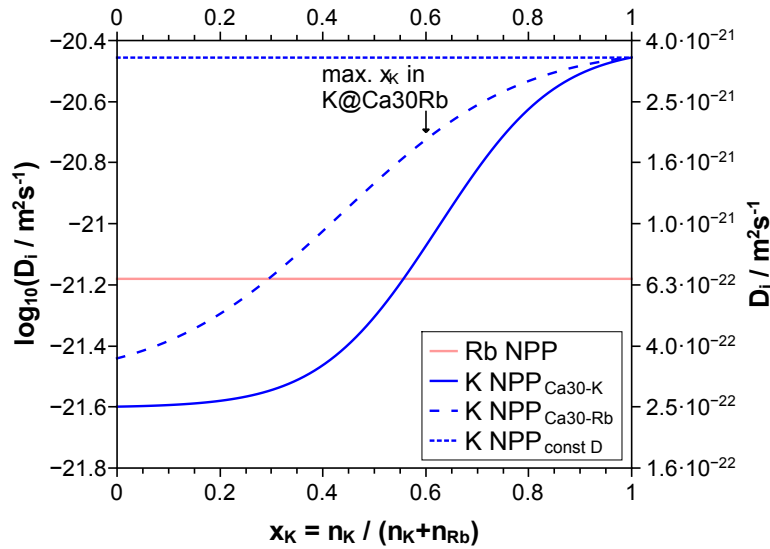


Abbildung 11.7.: Logarithmische Auftragung der Diffusionskoeffizienten, die zur Modellierung der Elektrodifusionsprofile verwendet wurden. Der durchgezogene Linie entspricht die Simulation, die am besten zum experimentellen Profil von Ca30-K entspricht. Selbiges gilt für die gestrichelte Linie und Ca30-Rb.

Die Alkaliionendichte in Ca30-Rb um etwa 6% niedriger: $n_{bulk}(Rb^+) = 6.885 \cdot 10^{27}$ Ionen / m³ im Vergleich zu $n_{bulk}(K^+) = 7.351 \cdot 10^{27}$ Ionen / m³. Damit sollte das Phosphat-Netzwerk in Ca30-Rb geräumiger sein und damit die K⁺-Bewegung leichter fallen. Möglicherweise sind für das kleinere K⁺ auch Pfade im Netzwerk zugänglich, die für Rb⁺ energetisch zu ungünstig sind. In beiden Experimenten behindert die Anwesenheit von Rubidium die Bewegung von Kalium durch das Glasnetzwerk. Hierzu müssen sich die Kationen einen Teil ihrer Transportpfade und somit auch Lücken teilen können.

Wie ist die Konzentrationsabhängigkeit zu verstehen? Das Einbringen von Rb⁺ in die kleineren K⁺-Lücken sollte prinzipiell für mechanische Spannungen im Glasnetzwerk führen. Ersetzt werden voraussichtlich zunächst die an schwächsten gebundenen Kaliumionen, z.B. solche die in etwas zu großen Lücken sitzen. Diese Lücken sind daher auch für Rubidiumionen attraktiv. Je mehr Kalium jedoch ersetzt wird, desto kleiner und damit energetisch ungünstiger werden die zur Verfügung gestellten Lücken. Irgendwann ist der Punkt erreicht, indem es energetisch günstiger ist, dass sich ein schwach gebundenes Rb⁺ anstelle eines stark gebundenen K⁺ bewegt: Der Diffusionskoeffizient von Rubidium wird dann höher sein als der von Kalium und Kalium daher vergleichsweise immobil.

Umgekehrt verdrängt K^+ in Ca30-Rb die Rubidiumionen aus den etwas zu kleinen Lücken. Angesichts des niedrigeren Schnittpunkts $x_K = 0.29$ muss allerdings früher der Punkt erreicht zu werden, an dem es günstiger ist, weiterzuwandern statt ein stärker gebundenes Rb^+ aus einer großen Lücke zu verdrängen. Da aufgrund der Pauli-Repulsion zu niedrige Abstände asymmetrisch stärker benachteiligt sind als zu hohe (d.h. K^+ in einer großen Lücke), ist dieser Umstand überraschend. Es wäre dann eher erwartet worden, dass der Schnittpunkt bei Rb@Ca30 – K zum Beispiel schon bei $x_K \approx 0.8$ liegt (d.h. nach 20% Verdrängung), während im umgekehrten Falle deutlich mehr Rb^+ verdrängt werden muss, bevor die Bindungsverhältnisse für K^+ ungünstig werden. Anders ausgedrückt wäre aufgrund der Ionengröße erwartet worden, dass der Austauschprozess $Rb^+ \rightarrow K^+$ konzentrationsabhängiger ist als der Tausch $K^+ \rightarrow Rb^+$. Wird ausschließlich die Steigung in Abb. 11.7 betrachtet, so wird dies tatsächlich beobachtet.

Alles in allem konnte gezeigt werden, dass die eingebrachte Ladung Q_{BIIT} bis auf wenige Prozent der im Profil gefundenen Ladung entspricht. Dies spricht für eine gute Selbstkonsistenz der Messungen. Der Diffusionskoeffizient von Kalium ist konzentrationsabhängig, wohingegen der von Rubidium konstant erscheint. Das der Diffusionskoeffizient des größeren Ions konstant erscheint, trat bereits bei K@Ca30-Na auf. [74] Ob dies eine Eigenschaft des NPP-Modells ist oder eine tiefergehende physikalische Bedeutung hat soll in den nächsten zwei Kapiteln angesprochen werden.

Dieses Vergleichsexperiment zeigt jedoch eindeutig, dass es nicht grundsätzlich das Bombarderion sein muss, dessen Diffusionskoeffizient als konzentrationsunabhängig beobachtet wird. Diese Korrelation kam stattdessen bloß dadurch zustande, dass die schweren Alkaliionen leichter zu emittieren sind und damit in der Regel mit einem großen (langsamen) Ion auf ein Glas mit einem schnelleren Ion geschossen wird.

Ca^{2+} stellte sich als mobil heraus, wurde allerdings weder bei der Normierung der Alkaliionensignale, noch bei den Simulationen berücksichtigt. Um die Leistungsfähigkeit der Methode zu zeigen und ihre Validität zu prüfen, wäre es somit von Interesse, ein Glassystem zu untersuchen, in dem tatsächlich nur zwei mobile Ladungsträger auftreten. Dies soll im nächsten Kapitel geschehen.

Prinzipiell wäre es interessant, ein solches Kreuzexperiment mit Li^+ und Cs^+ zu wiederholen - d.h. mit Ionen, deren Größe sich deutlich stärker unterscheiden als K^+ und Rb^+ . Dies könnte zu einem noch deutlicheren Unterschied zwischen den beiden Konzentrationsabhängigkeiten führen. Ein Experiment, bei dem Na^+ auf die im nächsten Kapitel besprochenen Na^+/Rb^+ -Mischalkali-Boratgläser geschossen wird, könnte ebenfalls in diesem Hinblick aufschlussreich sein.

12. Temperaturabhängige Elektrodifusionsprofile: Rb@16Na04Rb80B

12.1. Hintergrund

Wie in der Studie zu den Calciumphosphat-Gläsern gesehen werden konnte, kann unter idealen experimentellen Bedingungen die beim Langzeitbombardement eingetragene Fremdionenladung auf wenige Prozent auch im Tiefenprofil wiedergefunden werden. Bei der quantitativen Analyse der Tiefenprofile erwies sich jedoch die Mobilität eines dritten Ladungsträgers Ca^{2+} als störend. Die vergleichsweise willkürliche Festlegung des Glasanfangs (ca. 50% P^+ -Signal) und die Normierung des Fremdionensignals waren für den Autoren unzufriedenstellend. Außerdem wurde beobachtet, dass der Diffusionskoeffizient des kleineren oder schnelleren Ions K^+ exponentiell von der Zusammensetzung des Glases abhängt, während der des größeren oder langsameren Rb^+ in beiden Fällen konstant angenommen werden konnte.

Daher wurde für weitere Untersuchungen das sehr gut charakterisierte Boratglassystem mit der Zusammensetzung $0.2(x \text{Na}_2\text{O} \cdot (1 - x) \text{Rb}_2\text{O}) \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$ gewählt. An diesem Glassystem wurden in der Literatur bereits ausführliche Studien zur Leitfähigkeit und zu den Tracer-Diffusionskoeffizienten von Na^+ und Rb^+ durchgeführt.^[36,37,63] Eine Elektronenleitfähigkeit wurde nicht beobachtet. Es liegen somit Literaturdaten für verschiedene Zusammensetzungen x_{Na} (0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%) und für verschiedene Temperaturen vor, welche es erlauben, einen durch NPP-Analyse erhaltenen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten mit denen aus Impedanzspektroskopie- und Tracer-Diffusions-Studien zu vergleichen.

Ziel dieser Untersuchung war es, erstmals ausführlich und quantitativ temperaturabhängige Elektrodifusionsprofile zu erzeugen und auszuwerten, um für verschiedene

Tabelle 12.1.: Ionenradien relevanter Glasbestandteile bei oktaedrischer Koordination; Werte aus^[83].

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	B^{3+}	P^{5+}	Si^{4+}	O^{2-}
r_i / pm	76	102	138	152	167	27	38	40	140

Temperaturen konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Die erhaltene Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration wird im Folgenden mit den Literaturwerten verglichen. Ein Vergleich der Profile untereinander erlaubt es zudem, die Selbstkonsistenz und Reproduzierbarkeit der BIIT-NPP-Methode zu prüfen. So wird erwartet, dass die erhaltenen NPP-Diffusionskoeffizienten für alle Konzentrationen monoton mit der Temperatur steigen und voraussichtlich Arrhenius-Verhalten aufweisen sollten. Die Konzentrationsabhängigkeit sollte für alle beschossenen Gläser ähnlich sein und möglicherweise einen eindeutigen temperaturabhängigen Trend zeigen.

Es stellt sich zudem die Frage, wie der erhaltene NPP-Diffusionskoeffizient physikalisch zu interpretieren ist. Wie im Theorieteil gezeigt (Abschnitt 2.3) werden in der Literatur unterschiedliche Diffusionskoeffizienten diskutiert. Insbesondere unterscheidet sich der Diffusionskoeffizient D_{ion}^{σ} , welcher aus Leitfähigkeitsstudien erhalten wird, von dem Tracer-Diffusionskoeffizienten D_{ion}^* : Im ersten Falle wird der Ladungstransport untersucht, in zweiten der Materietransport. Das Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten wird als Haven-Verhältnis $H_r = D_{ion}^*/D_{ion}^{\sigma}$ bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf den Ladungstransportmechanismus.

Inwieweit kann die BIIT-NPP-Methode wissenschaftlich zu dieser Frage beitragen? Gegenüber den Tracer-Diffusions-Studien hätte die hier angewendete Methode womöglich den Vorteil, dass bereits ein einziges Tiefenprofil ausreicht, um für eine gegebene Temperatur die gesamte Konzentrationsabhängigkeit beider Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Die dazugehörige Tracer-Studie hingegen musste 2x6 Diffusionsprofile erzeugen und analysieren. Daher soll im Folgenden auch die Leistungsfähigkeit der NPP-Analyse beurteilt werden.

Um zu prüfen, ob die bisher verwendete Normierungsmethode für die ToF-SIMS-Signale unproblematisch ist, wird ein Glas gewählt, dass bereits beide Ladungsträger Na^+ und Rb^+ beinhaltet. Entsprechend seiner Stöchiometrie wird das verwendete Glas mit $x_{\text{Na}} = 80\%$ im Folgenden als 16Na04Rb80B bezeichnet und wird mit Rb^+ -Ionen beschossen. Die Rb-Signalintensität im Glasvolumen kann dann entsprechend der Glaszusammensetzung skaliert werden. Außerdem hat das 16Na04Rb80B-Glas, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, eine niedrigere Leitfähigkeit als das reine Natriumboratglas und erlaubt es daher entsprechend dem BIIT-Messfenster (vgl. Abb. 7.9 auf Seite 129) näher an den Temperaturen der Tracer-Diffusions-Studien zu arbeiten.

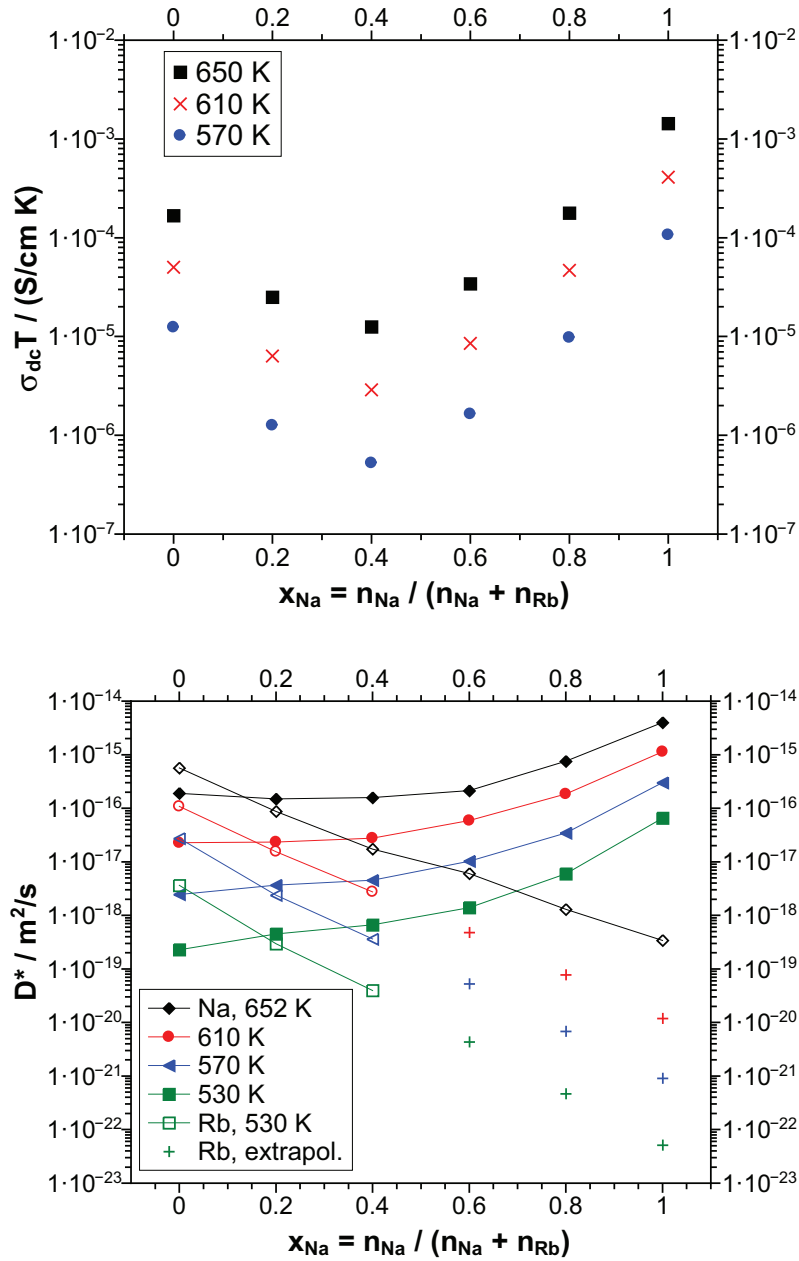


Abbildung 12.1.: Literaturdaten des Glassystems $0.2(x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1 - x) \text{ Rb}_2\text{O}) \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3$. Die Impedanzspektroskopie-Messungen sind von ca. 200 °C bis über den Glaspunkt hinaus durchgeführt worden. Die Punkte für $D^*(Rb)$ bei hohen x_{Na} und niedrigen Temperaturen sind aus den Punkten für $x_{Na} = 0.0$ bis 0.4 extrapoliert. Daten entnommen aus^[36] (oben) bzw. ^[37,63] (unten).

12.2. Transporteigenschaften der Alkaliboratgläser

An dieser Stelle seien kurz die literaturbekannten Transporteigenschaften des Glassystems $0.2(x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1 - x) \text{ Rb}_2\text{O}) \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3$ zusammengefasst.^[36,37,63] Für eine gegebene Temperatur ist das reine Rubidiumboratglas ($x_{\text{Na}} = 0\%$) etwa eine Größenordnung schlechter leitend als das reine Natriumboratglas ($x_{\text{Na}} = 100\%$). Die gemischten Gläser zeigen einen deutlichen Misch-Alkali-Effekt (MAE), d.h. bei einer Zusammensetzung von $x_{\text{Na}} = 40\%$ tritt ein absolutes Minimum der Gleichstromleitfähigkeit auf (siehe Abb. 12.1, oben). Gegenüber dem reinem Rubidiumboratglas ist die Leitfähigkeit bei $x_{\text{Na}} = 40\%$ um etwa 1 Größenordnung niedriger. Das Leitfähigkeitsminimum wird tiefer, je niedriger die Temperatur ist, da die Aktivierungsenergie für den Gleichstromtransport bei $x_{\text{Na}} = 40\%$ am höchsten ist (siehe Abb. 12.2).

Die Tracer-Diffusionskoeffizienten von Na^+ und Rb^+ zeigen beide in guter Näherung eine exponentielle Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Abb. 12.1, unten). Der jeweilige Diffusionskoeffizient steigt, je mehr von dem Ion bereits im Glas vorhanden ist. In den Reingläsern ist das jeweilige „Fremdion“ jeweils weniger mobil als das native Ion. Unabhängig von der Temperatur sind bei ca. $x_{\text{Na}} = 20\%$ die Tracer-Diffusionskoeffizienten beider Ionen nahezu gleich groß. Die natriumreichen Gläser $x_{\text{Na}} = 80\%$ und $x_{\text{Na}} = 100\%$ weisen in der Regel Diffusionskoeffizienten auf, die höher sind, als ein exponentieller Verlauf erwarten ließe. Dieser Effekt nimmt jedoch mit sinkender Temperatur ab.

Die Diffusionskoeffizienten zeigen Arrhenius-Verhalten (siehe Anhang, Abb. A.11 bzw. Quelle^[37]). Hierbei ist die Aktivierungsenergie für den Transport von Rb^+ -Ionen in der Regel größer als die für Na^+ -Ionen. Für Zusammensetzungen über $x_{\text{Na}} = 40\%$ entspricht die Aktivierungsenergie für der Gleichstromleitfähigkeit σ nahezu der für die Diffusion von Na^+ . Daher wird davon ausgegangen, dass in diesen natriumreichen Gläsern der Ladungstransport durch Na^+ dominiert wird.^[37]

Auffällig ist, dass im reinen Rubidiumboratglas die Diffusion eines einzelnen Rb^+ -Ions eine um 20% höhere Aktivierungsenergie erfordert als der Ladungstransport. Dies äußert sich in einem temperaturabhängigen Haven-Verhältnis H_R . Dies wird in der Literatur so interpretiert, dass sich die Rb^+ -Ionen bei sinkenden Temperaturen möglicherweise zunehmend gemeinsam bewegen (Kollektivität) und sich damit der Transportmechanismus temperaturabhängig verändert.^[37,39,96]

Es sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass die Aktivierungsenergien für $D^*(\text{Rb})$ für $x_{\text{Na}} > 0.4$ mittels Extrapolation gewonnen wurden (vgl. Abb. 12.1). Bei niedrigen Temperaturen und hohem Natriumanteil ist der Tracer-Diffusionskoeffizient

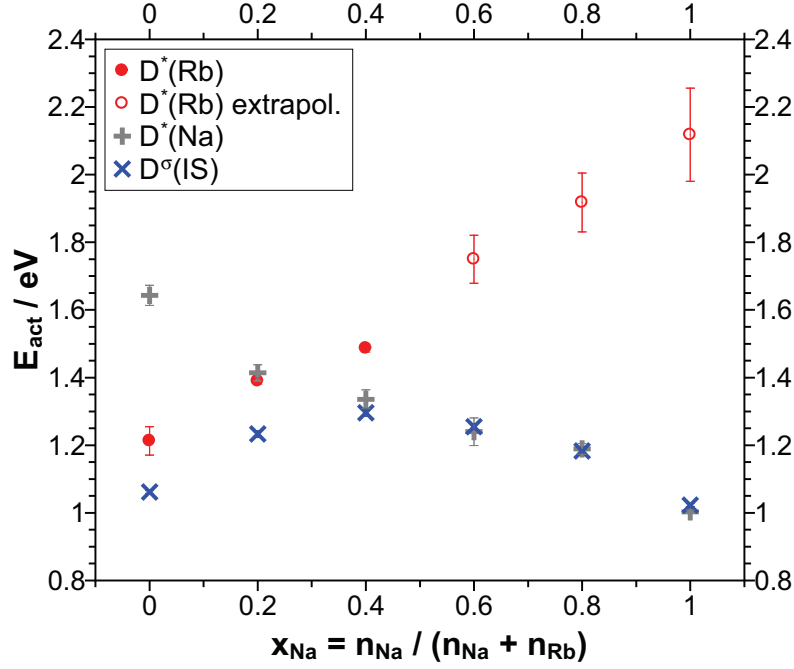


Abbildung 12.2.: Literaturdaten für das Glassystem $0.2[\text{X Na}_2\text{O} \cdot (1-\text{X}) \text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$. Impedanzspektroskopie-Daten entnommen aus^[36,37], Werte für Tracer-Diffusion berechnet aus einer Arrhenius-Auftragung von Abb. 12.1 (siehe Anhang, Abb. A.11).

von Rb^+ so niedrig gewesen, dass keine Experimente durchgeführt worden sind. Es wurde deshalb in der Literatur davon ausgegangen, dass sich das exponentielle Verhalten bei sinkender Temperatur nicht verändert.^[37]

Um das Haven-Verhältnis $H_r = \frac{D^*}{D^\sigma}$ zu berechnen, werden die Tracer-Diffusionskoeffizienten beider Ionen mit ihrem Molenbruch gewichtet und zu einem mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D^* \rangle$ zusammengefasst:

$$\langle D^* \rangle = x_{\text{Na}} D_{\text{Na}}^* + (1 - x_{\text{Na}}) D_{\text{Rb}}^* \quad (12.1)$$

Werte für das Haven-Verhältnis bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 12.3 gezeigt. Das Verhältnis ist grundsätzlich deutlich unter 1, was so interpretiert wird, dass die Ionenbewegung korreliert sein könnte und möglicherweise kollektiv erfolgt.^[37] Aufgrund der nahezu identischen Aktivierungsenergie für $x_{\text{Na}} \geq 60\%$ ist das Haven-Verhältnis bei diesen Zusammensetzungen nahezu temperaturabhängig. Für $x_{\text{Na}} = 40\%$ liegt bei hohen Temperaturen ein absolutes Maximum vor, während H_r für niedrige Natriumgehalte x_{Na} deutlich temperaturabhängig ist. Es wird in der Literatur vermutet,

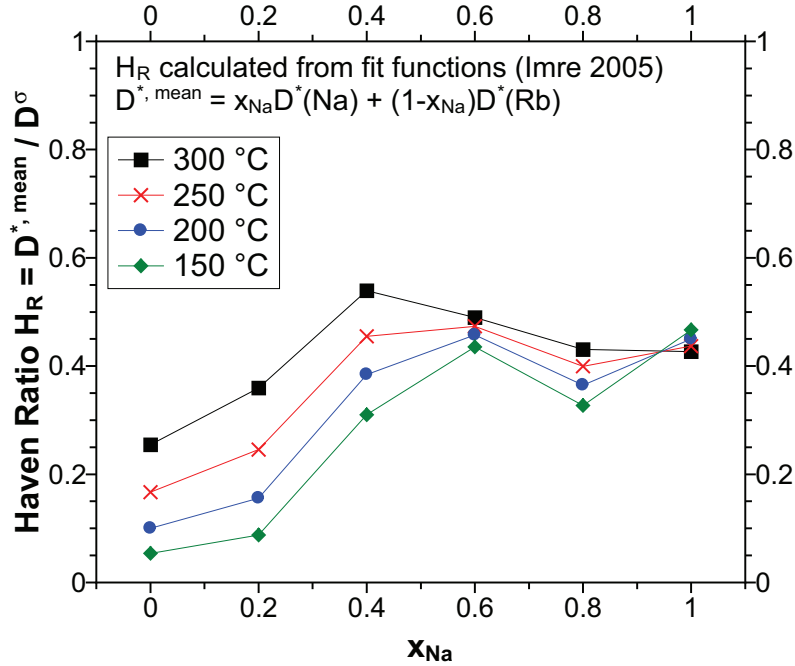


Abbildung 12.3.: Temperaturabhängiges Haven-Verhältnis $H_r = \frac{\langle D^* \rangle}{D^\sigma}$ für das Glassystem $0.2[X \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1-X) \text{ Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$. Die Diffusionskoeffizienten wurden anhand der Regressionsgeraden in der Literatur extrapoliert.^[37] Der mittlere Diffusionskoeffizient $\langle D^* \rangle$ bestimmt sich nach Gl. (12.1).

dass der Transportmechanismus für Rb^+ bzw. das Ausmaß an Kollektivität daher temperaturabhängig variiert.^[37]

Mikroskopisch betrachtet könnten die $\text{BO}_{4/2}^-$ -Einheiten die Energietäler in der Glassstruktur darstellen.^[38] Wenn das Ion das Tal verlässt, könnte es sich an den ungeladenen und damit energetisch ungünstigeren $\text{BO}_{3/2}$ -Einheiten entlang bewegen und diese quasi wie Zwischengitterplätze bei einem Kristall behandeln. Ein Ion auf einem Zwischengitterplatz kann damit ein Ion von seinem Gitterplatz herunterschieben oder eine in der Nachbarschaft entstehende $\text{BO}_{4/2}^-$ -Lücke den Sprung eines noch gebundenen Ions energetisch begünstigen. In beiden Fällen begründet die Bewegung eines Ions die Bewegung von weiteren und damit eine Kollektivität beim Transport.^[38]

Im hinteren Teil des Kapitels werden die Simulationsparameter mit den hier gezeigten Literaturwerten verglichen. Da in der Literatur die Tracer-Diffusionsexperimente bei 300 °C aufwärts und die Impedanzspektroskopie-Messungen nur bis auf 230 °C herunter durchgeführt wurden, muss im Folgenden angenommen werden, dass sich das Arrhenius-Verhalten der Transportgrößen D^* und σ bis zu Temperaturen von 140 °C nicht ändert.

Die für die Extrapolation verwendeten Funktionen befinden sich im Anhang (Tab. A.2 bzw. A.3).

In der Bachelorarbeit von J. Engel wurden Ende 2015 alle sechs literaturbekannten Alkaliboratgläser ($x_{\text{Na}} = 0\%, 20\%, 40\%, 60\%, 80\%, 100\%$) synthetisiert und mittels BIIT auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht.^[23]

12.3. Leitfähigkeitsmessungen an den Alkaliboratgläser

Die nach Abschnitt 6.1.4 synthetisierten Alkaliboratgläser mit $x_{\text{Na}} = 80\%$ (16Na04Rb80B) wurden direkt vor dem jeweiligen Rb^+ -Langzeitbombardement auf ihre Gleichstromleitfähigkeit hin untersucht. Aus den vier unterschiedlichen Temperaturen (140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C) ergibt sich somit eine Arrhenius-Auftragung, die mit einer gezielten Arrhenius-Messung verglichen wird.

Für die gezielte Messung wurde ein Glas der Charge mit Cs^+ als Bombardierion untersucht. Da sich beim Schneiden der Gläser aus dem Glaszylinder mechanische Spannungen aufbauen können, die den Ionentransport beeinflussen, wurden die Glasscheiben nach dem Schneiden ein zweites mal getempert. Es wurde zum Vergleich eine weitere Arrhenius-Messung durchgeführt, die zeigt, dass durch den zweiten Tempersschritt die absolute Gleichstromleitfähigkeit ungefähr um 7 % gesunken ist, während die Aktivierungsenergie mit $1.115 \pm 0.009 \text{ eV}$ statt $1.145 \pm 0.015 \text{ eV}$ nahezu gleich geblieben ist (siehe Abb. 12.4). Werden die impedanzspektroskopischen Daten aus der Literatur^[36] auf die für BIIT verwendeten Temperaturen extrapoliert, so zeigt sich, dass die bei BIIT beobachtete absolute spezifische Leitfähigkeit um ca. 15% höher und die Aktivierungsenergie um ca. 6% niedriger ist. Die Abweichungen werden als im Rahmen der Messgenauigkeit betrachtet, wenn wie hier zwei unterschiedliche Messaufbauten verglichen werden. Das Sinken der Gleichstromleitfähigkeit beim Tempern ist in der Literatur bekannt.^[20]

Wird der zweite gemessene Arrhenius-Graph mit den Strom-Spannungs-Kennlinien verglichen, die vor jedem der Langzeitbombardements durchgeführt wird, so zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung der vorhergesagten und gemessenen Leitfähigkeit (siehe Abb. 12.5 und Tab. 12.2): Wurde derselbe Maskendurchmesser verwendet wie für die Messung der Arrhenius-Auftragung, so beträgt die Abweichung unter +3%. Wurde der Maskendurchmesser von 4 mm auf 6.1 mm erhöht, so ist die beobachtete Leitfähigkeit ca. 4% niedriger als erwartet. Wurde zusätzlich das PT100-Widerstandsthermometer ausgetauscht, so ist die beobachtete Leitfähigkeit nun hingegen ca. 5% über der erwarteten - d.h. eine Gesamtänderung um ca. 9%.

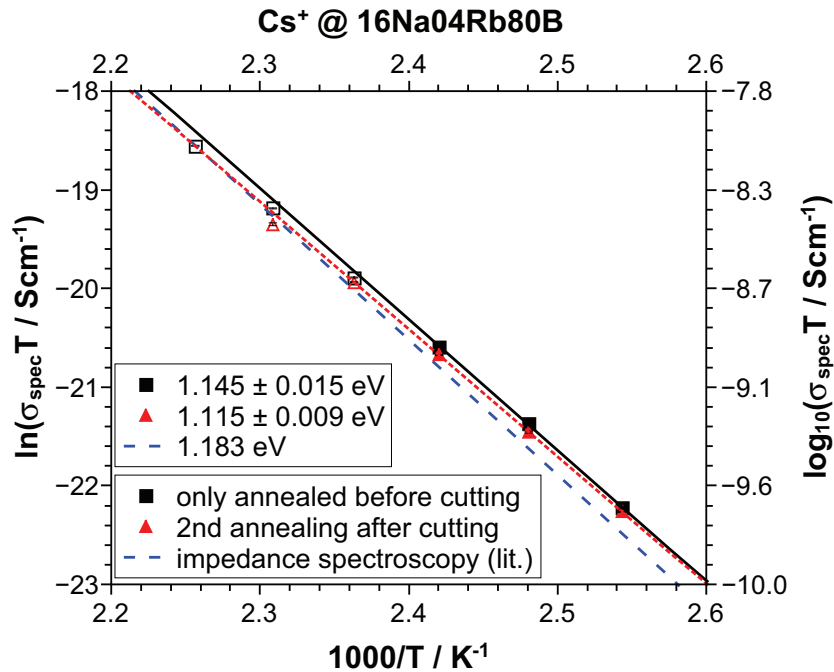


Abbildung 12.4.: Vergleich der temperaturabhängigen, spezifischen Leitfähigkeit des Glases 16Na04Rb80B mit Literaturwerten. Für die BIIT-Messungen (Punkte) wurde Cs⁺ und eine Maske mit 4 mm Durchmesser verwendet. Die Temperaturen betrugen 120 °C bis 170 °C in 10 °C Schritten (schwarze Quadrate). Die Impedanzspektroskopie-Messung in der Literatur wurde bei 200 °C aufwärts durchgeführt.

Hieraus wird gefolgert, dass alle Gläser einer Charge in der Praxis identische Leitfähigkeiten aufweisen. Die thermische Kontaktierung der Probe mittels Kleber und Heataway funktioniert sehr gut reproduzierbar, weswegen die Entwicklung des Hochtemperaturprobenhalters als Erfolg betrachtet wird (vgl. Abschnitt 7.3). Die Abweichung durch einen Wechsel des Widerstandsthermometers bewegt sich im Rahmen derer Produktionsgenauigkeitsklasse und sollte durch Kalibration oder Eichung eliminierbar sein.

Für die Langzeitbombardements wurden Repellerspannungen gewählt, die - gemäß der Strom-Spannungs-Kurven - möglichst deutlich im linearen Bereich liegen (siehe Pfeile in Abb. 12.6). Dies soll sicherstellen, dass das Glas über die gesamte Länge des Bombardements möglichst homogen beschossen wird. Wird der Spannungsoffset betrachtet (Tab. 12.2), fällt auf, die erste Messung bei 140 °C mit 13.4 V einen sehr hohen und ungewöhnlichen Spannungsoffset aufweist. Während die Leitfähigkeit bei allen Gläsern gut reproduzierbar ist, schwankt der Offset zwischen 0.3 V und 3 V und ohne eindeutigen Trend.

Tabelle 12.2.: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit vor Beginn der Langzeitbombardements im Vergleich zur Arrhenius-Messung (vgl. Abb. 12.5). Die beiden mit * markierten Messungen wurden wie die Arrhenius-Messung mit einer 4 mm Maske durchgeführt und unterscheiden sich daher von den Messungen mit 6.1 mm Maske (°). Die beiden unmarkierten Messungen wurden mit einer 6.1 mm Maske und einem neuen PT100-Widerstandsthermometer durchgeführt.

Exp.	U_{offset} / V	$\sigma_{spec.}^{LTB} / 10^{-12} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$\sigma_{spec.}^{Arrh.} / 10^{-12} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$\sigma_{spec.}^{LTB} / \sigma_{spec.}^{Arrh.}$
140 °C	13.3 ± 3.9	2.624 ± 0.05	2.54	103.4% *
140 °C Wdh.	0.8 ± 1.1	2.693 ± 0.02	2.54	106.2%
160 °C	1.16 ± 0.5	10.516 ± 0.04	10.26	102.5% *
160 °C Wdh.	3.00 ± 0.2	10.523 ± 0.09	10.26	102.6%
180 °C	0.27 ± 1.1	35.71 ± 0.3	36.59	97.6% °
200 °C	2.19 ± 0.4	116.2 ± 1.0	116.98	99.3% °

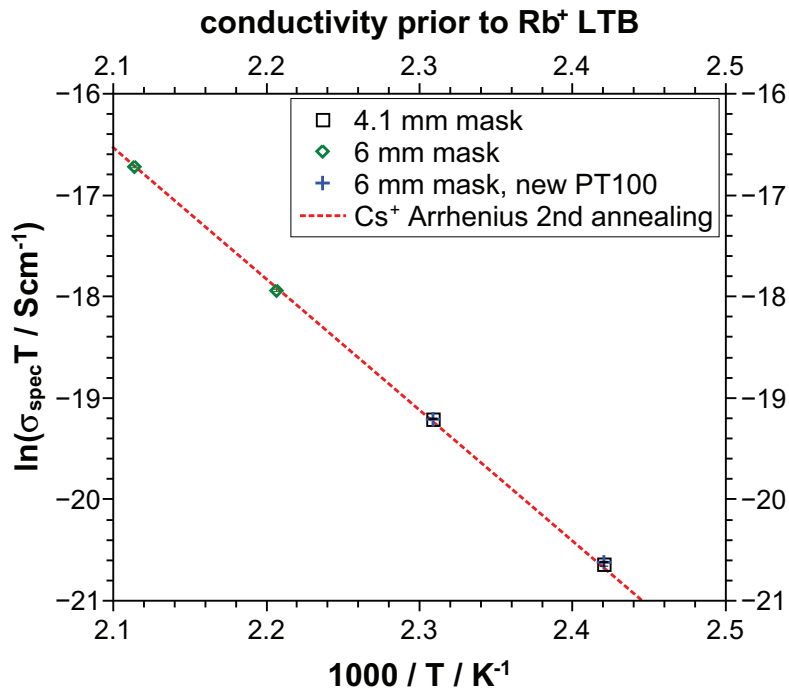


Abbildung 12.5.: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit vor Beginn der Langzeitbombardements (Punkte) im Vergleich zur Arrhenius-Messung aus Abb. 12.4 (Linie). Trotz Veränderungen am Messaufbau ist die Übereinstimmung stets sehr gut.

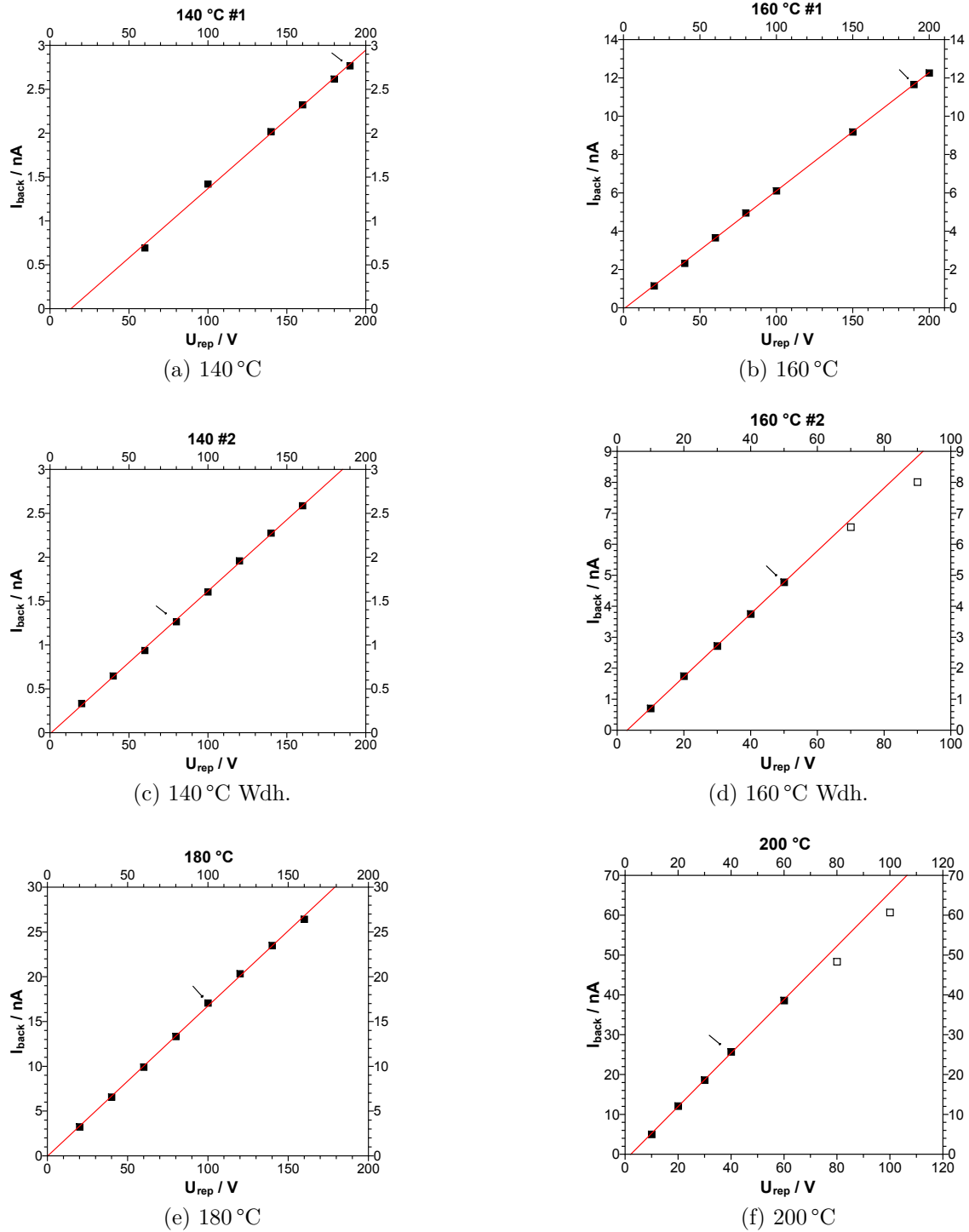


Abbildung 12.6.: Strom-Spannungs-Kurven direkt vor Beginn der Langzeitbombardements an Rb@16Na04Rb80B. Die mit Pfeil gekennzeichnete Repeller-Spannung wurde für das Langzeitbombardement verwendet.

12.4. Rb^+ -Langzeitbombardements an 16Na04Rb80B

In Tab. 12.3 sind die gewählten Parameter für die Rb^+ -Langzeitbombardements an dem Gläsern 16Na04Rb80B gezeigt. Es wurden die Temperaturen 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C gewählt und elektrische Felder durch die Probe, die ca. $160 \frac{\text{V}}{\text{mm}}$ bzw. $900 \frac{\text{V}}{\text{mm}}$ entsprechen. Die Anpassung des elektrischen Felds ist nötig, um die steigende bzw. sinkende Leitfähigkeit der Probe auszugleichen und die Bombardementdauer t in einem zeitlich akzeptablen Rahmen zu halten. Gleichzeitig muss darauf geachtet werden, dass nicht soviel Strom durch die Probe fließt, dass kein homogener Beschuss mehr gewährleistet ist.

Aus diesem Grund wurden, wie zuvor in Abb. 12.6 gezeigt, Repellerspannungen gewählt, die zu Bombardementbeginn eindeutig im linearen Bereich der Strom-Spannungskennlinie liegen. Solange der parallel gemessene Ionenblindstrom nicht unter das Anfangsniveau sinkt, sollte diese Bedingung auch in den folgenden bis zu 18 Tagen gelten.

Die gemessenen Rückseitenstrom-Zeit-Kurven in Abb. 12.7 weisen darauf hin, dass dies gelungen ist: Zeitliche Schwankungen im Blindstrom sind für 180 °C und 200 °C und für die Wiederholungsexperimente 140 °C W und 160 °C W nur geringfügig im Rückseitenstrom sichtbar, was auf ein zeitlich konstantes Oberflächenpotential und einen homogenen Beschuss hindeutet (vgl. Abschnitt 8.8).

Tabelle 12.3.: Parameter der Rb^+ -Langzeitbombardements an den Boratgläsern 16Na04Rb80B. Es wurden Masken mit den Durchmessern 6.1 mm und 4 mm verwendet. Die LTBs bei 140 °C und 160 °C wurden aufgrund ihrer auffälligen Elektromigrationsprofile bei niedrigeren Repellerspannungen und größerem Maskendurchmesser wiederholt.

Exp.	U_{rep} / V	d_{glass} / mm	$E / \frac{\text{V}}{\text{mm}}$	A / mm^2	t / h	$\int I_{back} dt / \text{mC}$
140 °C	190	209	909	12.57	421	2.766
160 °C	190	214	888	12.57	64.6	2.444
140 °C W	80	484	165	29.22	449	1.973
160 °C W	50	303	165	29.22	231.8	3.516
180 °C	100	622	161	29.22	61.4	3.704
200 °C	40	506	79	29.22	60.1	5.404

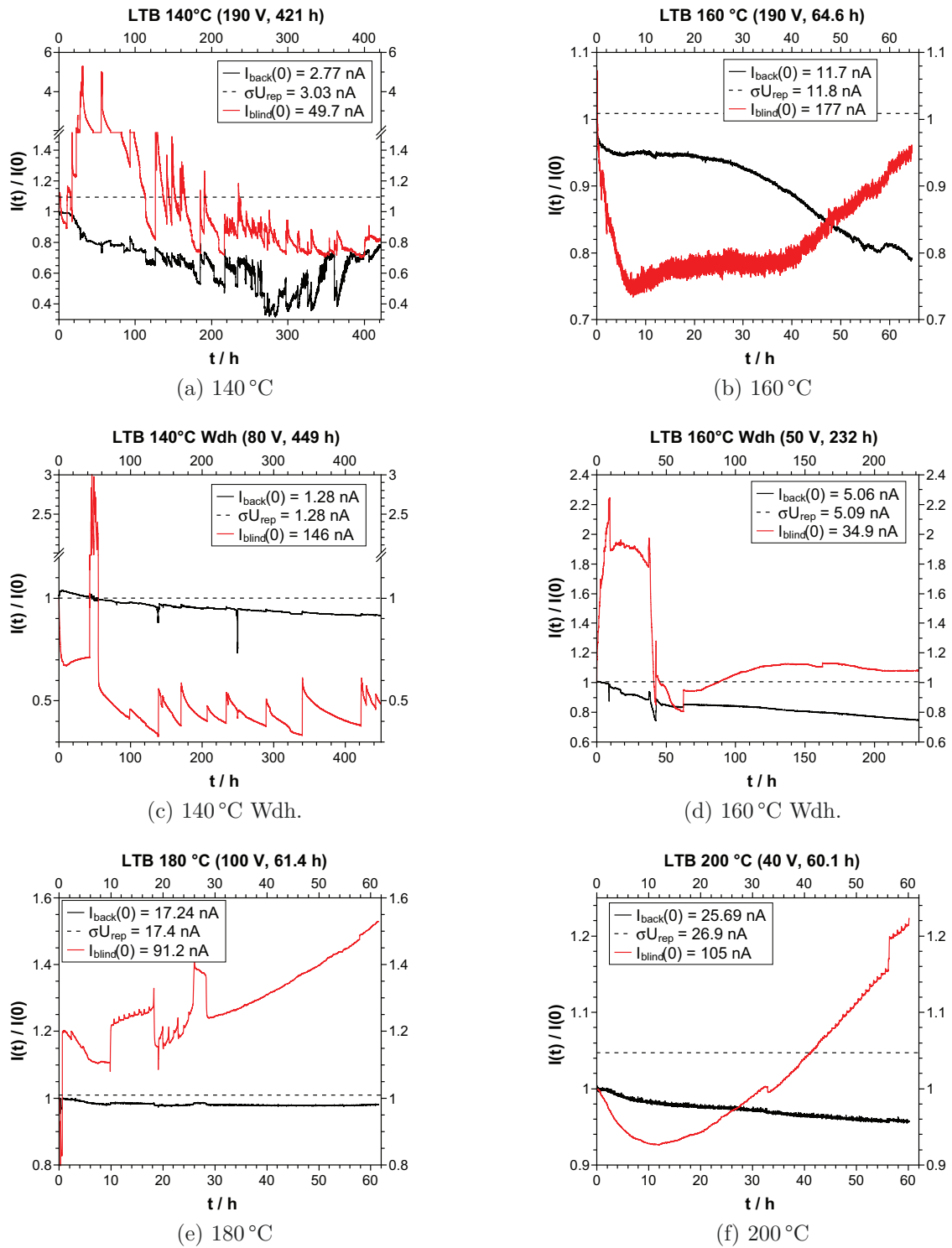


Abbildung 12.7.: Normierte Strom-Zeit-Kurven der Langzeitbombardements $\text{Rb}^+@16\text{Na}04\text{Rb}80\text{B}$. Als Blindstrom wird der zehnfache Wert des am Netz detektierten Stroms angenommen. Die Abweichung von σU_{rep} zu 1 entsteht durch U_{offset} .

12.5. Normierung der Tiefenprofile

12.5.1. Allgemeine Vorgehensweise

Im Anschluss an die Langzeitbombardements wurden zeitnah mindestens drei ToF-SIMS-Profile an unterschiedlichen Punkten der beschossenen Fläche aufgenommen. Wenn mindestens zwei Profile qualitativ miteinander übereinstimmen, wurden diese für die spätere theoretische Beschreibung vorgesehen. Bei den von J. Martin durchgeführten Profil-Aufnahmen musste darauf geachtet werden, dass die Signale der beiden leicht ionisierbaren Alkaliionen 23-Na und 85-Rb bzw. 87-Rb unterhalb des Detektorlimits von 65000 bis 82000 (Poisson-korrigieren) counts liegen, während das konzentriertere, aber um über 1 Größenordnung schlechter ionisierbare 11-B bzw. 10-B noch ein ausreichend starkes Signal liefern musste. Dies wurde durch entsprechendes Anpassen der Bi^+ -Primärionenintensität erreicht (vgl. Abschnitt 6.2.3).

Wie in Abschnitt 6.2.4 erklärt wurde, ist die Sekundärionen-Signalintensität proportional zur Konzentration c des Ions, seiner Ionisations- und Sputterwahrscheinlichkeit α bzw. Y und der Stärke des Primärionenstrahls I_p :^[93]

$$I(z, c) = I_p(z)c(z)\alpha(c)Y(c)\tau \quad (6.12)$$

τ ist eine Gerätekonstante, die die Transmission der Sekundärionen durch die Ionenoptik beschreibt. Wird angenommen, dass alle Faktoren außer der Konzentration konstant und unabhängig von der Tiefe z sind, so entspricht das Verhältnis aus Signalintensität $I(z)$ am Ort z und der Signalintensität im Volumen $I(\text{bulk})$ dem Verhältnis aus der Konzentration $c(z)$ und der bekannten Konzentration im Glasvolumen c_{bulk} :

$$\frac{I(z)}{I(\text{bulk})} = \frac{c(z)}{c_{\text{bulk}}} \cdot \frac{I_p(z)\alpha(c)Y(c)\tau}{I_p(z)\alpha(c_{\text{bulk}})Y(c_{\text{bulk}})\tau} \approx \frac{c(z)}{c_{\text{bulk}}} \cdot K \quad (6.13)$$

Entsprechend werden die Signale für das Glas 16Na04Rb80B durch Multiplikation so skaliert, dass die Signalmittelwerte im Volumen für Na^+ 0.8, für Rb^+ 0.2 und für B 4 betragen. Wenn nicht anders angegeben, werden somit sämtliche Konzentrationen im Folgenden relativ zur Gesamtalkaliionendichte $n_{\text{bulk}} = n_{\text{bulk}}(\text{Rb}^+) + n_{\text{bulk}}(\text{Na}^+) = 7.546 \cdot 10^{27} \text{ Ionen/m}^3$ ^[35] dargestellt und können somit für Na und Rb als Molenbrüchen der jeweiligen reinen Alkaliboratgläser interpretiert werden.

In Abb. 12.8 sind beispielhaft die Rohdaten bzw. so normierten Daten des Bombardements bei 180 °C (Position C) gezeigt. Alle weiteren Profile sind im Anhang gezeigt. Wie zu sehen ist, ist die so berechnete Bor-Konzentration (blau) nicht über die ganze

Tabelle 12.4.: Bei den Boratglas-Langzeitbombardements eingebrachte Ladungsmenge und auf Basis der Arrhenius-Messung theoretisch erwarteter Wert. Durch den mit der Zeit abfallenden Rückseitenstrom (Modifikation der Probe) wird etwa 5% bis 18% weniger Ladung Q_{BIIT} eingetragen als auf Basis der Leitfähigkeit $Q_{\sigma t}$ extrapoliert wurde.

Experiment	140 °C	140 °C W	160 °C	160 °C W	180 °C	200 °C
$Q_{BIIT} = \int I_{back} dt$ / mC	2.766	1.973	2.444	3.516	3.704	5.404
$Q_{\sigma t} = U_{rep} \sigma t$ / mC	4.6	2.07	2.74	4.25	3.85	5.83
$Q_{BIIT}/Q_{\sigma t}$	60.1%	95.3%	89.2%	82.7%	96.2%	92.7%
$I_{back,theo} = U_{rep} \sigma$ / nA	3.03	1.28	11.8	5.09	17.4	26.9

Tiefe des Profils konstant, obwohl dies für einen immobilen Baustein des Glasnetzwerks zu erwarten wäre. Die Bor-Signal steigt erst stark von Null aus an, erreicht einen nahezu konstanten Wert innerhalb der Diffusionszone und erreicht dann im Volumen des Glases ein Maximum. Um den Glasanfang systematisch festzulegen, wird die Position bei halber Höhe des vorderen Bor-Plateaus gewählt.

In der Diffusionszone haben die Rubidiumionen die Natriumionen auf etwa 10% verdrängt. Es fällt auf, dass die Summe der Alkaliionenkonzentrationen (grün) nicht 1 entspricht, sondern hier nur 80-90% des Volumenionendichte. Dieser Umstand soll im folgenden Abschnitt näher besprochen werden.

Es sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, dass der in Abb. 12.8 gezeigte Profilverlauf qualitativ auch für 180 °C und 200 °C gilt. Die Profile bei 140 °C W verhalten sich hingegen systematisch anders: Es kommt dort in der Natriumspur (schwarz) relativ zum Plateauwert nicht zu einer zusätzlichen Verarmung nahe der Oberfläche (d.h. das Profil und die $z = 0$ -Linie schneiden sich nahezu senkrecht).

Die aus dem Profil extrapolierte verdrängte Ladung an Natriumionen Q_{Na} übersteigt jene, welche sich aus Integration der BIIT Strom-Zeit-Kurve ergibt (Q_{BIIT}). Im Mittel werden bei dieser Normierung 132% Ladung gefunden (vgl. Tabelle 12.5). Prinzipiell könnte dies mit der gewählten Lage des Glasanfangs zusammenhängen.

In einem Volumen mit 10 nm Tiefe und 6.1 mm Flächendurchmesser befinden sich 0.28 mC an Natriumionen und es wurden typischerweise ungefähr 3 mC an Ladung durch Beschuss eingetragen (siehe Tab. 12.4), weswegen eine Verschiebung des Glasanfangs um 10 nm die im Profil beobachtete Ladungsmenge um etwa 10% verändert. Im Mittel macht eine Verschiebung des Glasanfangs nach links auf 5% des Borplateaus -0.2 mC aus, eine Verschiebung nach rechts auf 90% des Borplateaus +0.4 mC (siehe

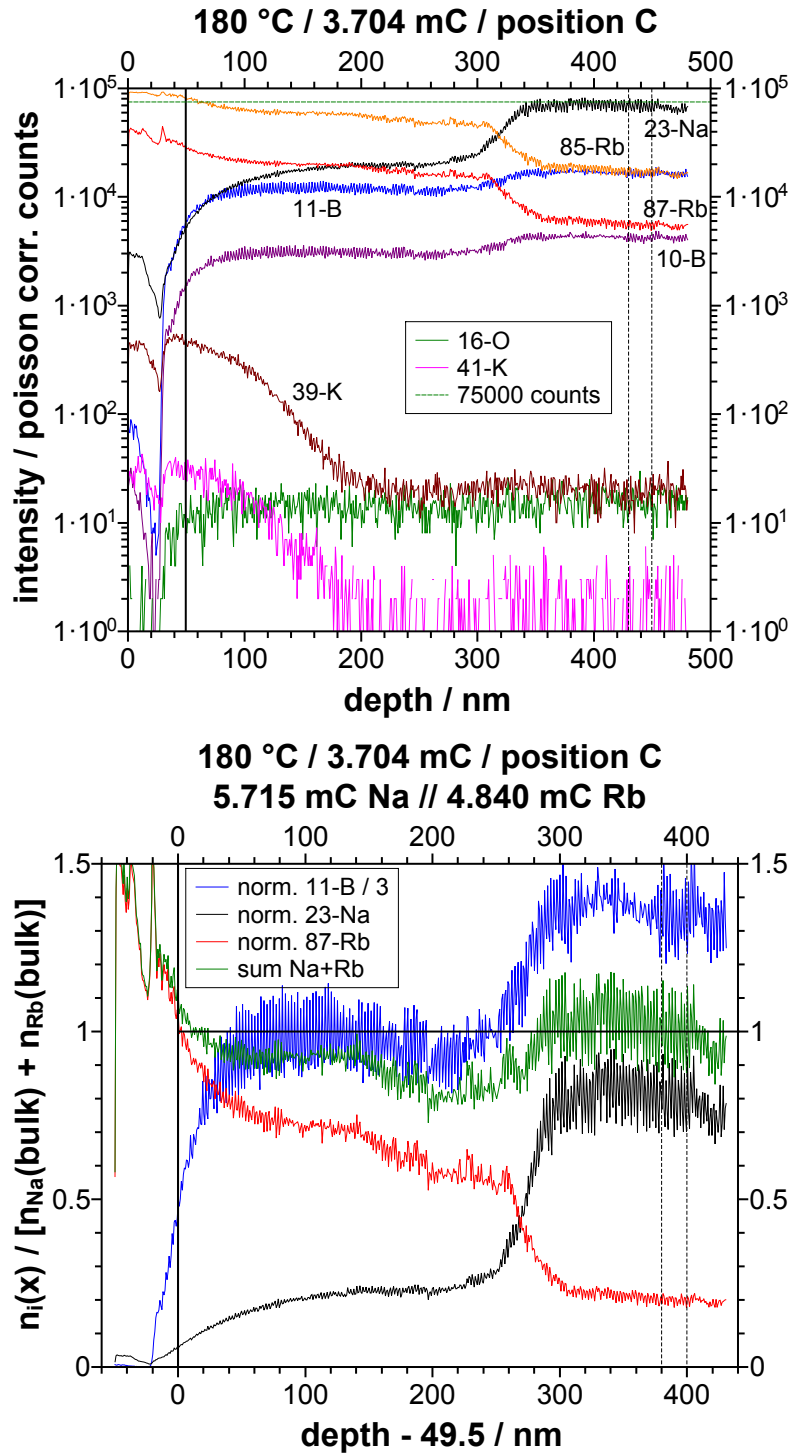


Abbildung 12.8.: Elektrodifusionsprofil von Rb@16Na04Rb80B bei 180 °C Pos. C. Oben befinden sich die SIMS Rohdaten und unten die Normierung auf Volumenskonzentrationen nach Gl. (6.13). Der Bereich zwischen den beiden gestrichelten Linien rechts im Bild wurde zur Bestimmung der Intensitäten im Volumen gewählt.

Tabelle 12.5.: Ladungsmenge, welche in den normierten ToF-SIMS-Profilen gefunden wurde, im Vergleich zu der Ladungsmenge Q_{BIIT} , die laut der Strom-Zeit-Kennlinie eingetragen wurde. Da für die Profile bei 200 °C keine Sputterkratertiefen vorliegen, müssten die berechneten Ladungen (markiert mit *) noch mit einer unbekannten Sputterrate multipliziert werden. Es wurde hier $1 \frac{nm}{s}$ angenommen. Die Ladung im Profil berechnet sich für Na^+ über $Q_{Na} = A_{mask}en_{0,bulk} \int (0.8 - x_{Na}(z))dz$ aus der Gesamtkaliumionendichte n_{bulk} im Glasvolumen.

Position	Normierung auf c_{bulk}			Normierung auf $c_{Na} + c_{Rb}$	
	Q_{Na} / mC	Q_{Rb} / mC	Q_{Na}/Q_{BIIT}	$Q_{Na,Rb} / \text{mC}$	$Q_{Na,Rb}/Q_{BIIT}$
140 °C W H	3.449	2.087	175%	3.159	160%
140 °C W I	3.171	1.935	161%	2.872	146%
140 °C W J	2.272	1.497	115%	2.080	105%
160 °C W C	3.619	1.972	103%	3.129	89%
160 °C W D	3.515	1.239	100%	2.887	82%
180 °C A	4.337	3.814	117%	4.186	113%
180 °C B	4.734	4.851	128%	4.774	129%
180 °C C	5.715	4.840	154%	5.524	149%
200 °C A	9.047*	6.988*	-	8.529*	-
200 °C C	7.403*	10.55*	-	7.662*	-
200 °C D	7.850*	7.316*	-	8.146*	-

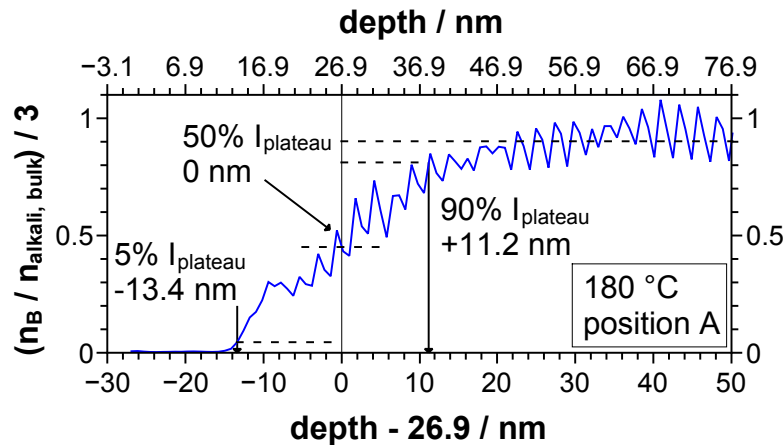


Abbildung 12.9.: Möglichkeiten bei der Wahl des Glasanfangs am Beispiel von 180 °C Pos. A (Rb@16Na04Rb80B): 5%, 50% oder 90% des Borplateaus.

Abb. 12.9 und Tab. 12.6). Der Einfluss der Wahl des Glasanfangs auf das Endergebnis wird später in Kapitel 13 näher betrachtet.

Wenn sich durch das Experiment in der Verarmungszone die Zahl der anionischen Lücken im Glasnetzwerk nicht ändert und genau nur diese Zahl an Lücken für beide Ionen Na^+ und Rb^+ zur Verfügung stehen, so müsste über die gesamte Tiefe des Glases die Summe der beiden Alkaliionenkonzentrationen $c_{Na} + c_{Rb}$ konstant bei 1 liegen.

Werden die auf die jeweilige Volumenskonzentration normierten Alkaliionenprofile durch diese Summe geteilt, ergibt sich eine andere Art der Normierung, welche eine 1:1 Ersetzung der Alkaliionen voraussetzt.

Beispielhaft ist diese Normierung in Abb. 12.10 anhand des extremen Profils 160 °C W Position D gezeigt: Beide Alkaliionensignale werden stark angehoben und dadurch die im Profil gefundene Ladungsmenge um 18% gesenkt. Da sich die Profilkrümmung ändert, wird dies einen Einfluss auf die durch Simulation gewonnenen Diffusionskoeffizienten haben, was ebenfalls in Kapitel 13 analysiert wird.

Nachwievor sind die im Profil gefundenen Ladungsmengen $Q_{Na} = Q_{Rb}$ höher als die Ladungsmenge Q_{BIIT} , die während des Experiments floss (im Mittel 22% zu hoch, siehe Tab. 12.5). Dies ließe sich - wenn das Glasnetzwerk sich nicht geändert hätte - vielleicht durch eine fehlerhafte Kratermessung bzw. Skalierung erklären: Nach etwa der Hälfte der Gesamtsputterzeit ist das Ende der Verarmungszone erreicht und das Glasvolumen beginnt. Angenommen wird, dass beide Bereiche dieselbe Sputterrate (nm pro Sekunde) aufweisen, um die Sputterzeit linear in die Tiefe umzurechnen.

Ist das modifizierte Glas jedoch schwerer zu sputtern als das unmodifizierte, dann wird die Verarmungszone breiter dargestellt, als sie wirklich ist, und dadurch eine hö-

Tabelle 12.6.: Mögliche Tiefen des Glasanfangs für die gemessenen Tiefenprofile, relativ zum gewählten Glasanfang. Es wurde die Tiefe bestimmt, bei welcher der anfängliche Borsignalanstieg 5%, 50% oder 90% des Plateauwerts erreicht hat (vgl. Abb. 12.9). Dies ist ein Maß für die Breite des vorderen Borsignalanstiegs. Falls für den Glasanfang nicht 50% des vorderen Bor-Plateaus gewählt wurde, ist der Wert mit * gekennzeichnet. Als Abschätzung des maximalen Fehlers $Q_{5\%}$ bzw. $Q_{90\%}$ in der Ladungsmenge, die aus dem Profil gewonnen wird, wird angenommen, dass sämtliche Natriumionen zwischen dem Glasanfang und der Tiefe für bei 5% bzw. 90% des Borsignals verdrängt werden.

Position	5% I_B / nm	50% I_B / nm	90% I_B / nm	$Q_{5\%}$ / mC	$Q_{90\%}$ / mC
140°C W H	-6.7	59.1	+3.8	+0.19	-0.11
140°C W I	-6.5	56.8	+3.1	+0.18	-0.09
140°C W J	-3.8	38.4	+2.8	+0.11	-0.08
160°C W C	12.8*	+7.6	+15.8	-0.21	-0.66
160°C W D	-3.1	12.5	+14.1	+0.09	-0.39
180°C A	-13.4	26.9	+11.2	+0.38	-0.31
180°C B	-34.3	60.6	+35.3	+0.96	-0.99
180°C C	-19.5	49.5	+28.9	+0.55	-0.81
200°C A	-11.9	13	23.2	+0.33	-0.65
200°C C	-0.92	1	+1.4	+0.03	-0.04
200°C D	-	0	< +1	-	-

here Ladungsmenge gefunden. Für die späteren Simulationen wurde daher angenommen, dass bei homogenen Beschuss Q_{BIIT} die verlässlichere Größe ist, und daher die Tiefenachse so skaliert, dass genau diese Ladungsmenge im Profil gefunden wird. Auch der Einfluss dieser Annahme wird später in Kapitel 13 besprochen.

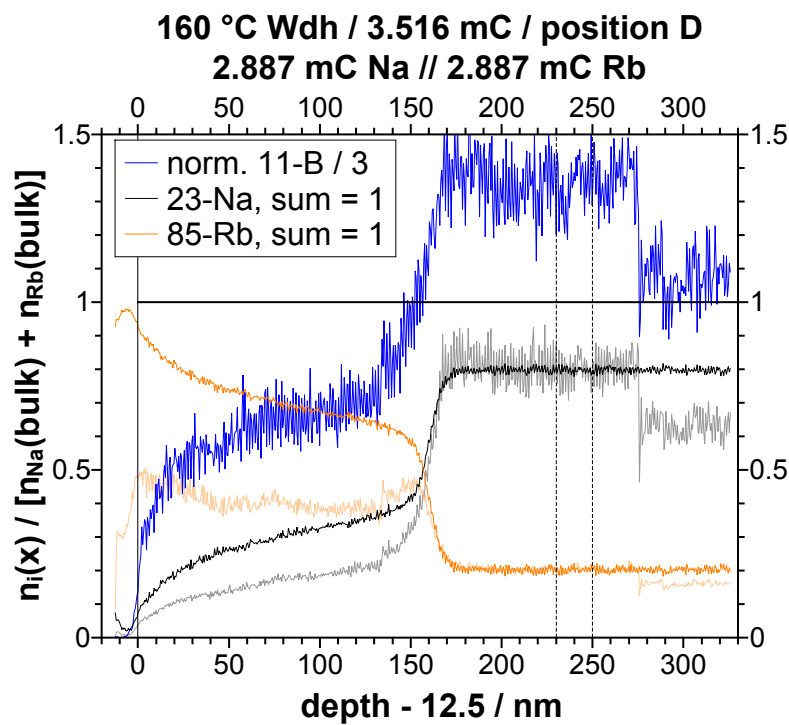


Abbildung 12.10.: Elektrodifusionsprofil von Rb@16Na04Rb80B bei 160 °C Wdh. Pos. D. In der Verarmungszone war das Rubidiumsinal sehr schwach (ca. 0.4 bis 0.5, transparente orange Kurve). Die Summe der Alkaliionenkonzentrationen betrug entsprechend nur ca. 0.7. Die intensiven Kurven zeigen den Konzentrationsverlauf für Na und Rb, wenn die Spuren durch die Summe der Alkaliionen geteilt und so die Summe auf 1 gezwungen wird (siehe Fließtext).

12.5.2. Abweichung der Konzentrationen von Idealwerten

12.5.2.1. Nachweiswahrscheinlichkeit bei ToF-SIMS

Es soll im Folgenden diskutiert werden, wie es zu dem nicht-konstanten Borsignal und der von 1 abweichenden Summe der Alkalikonzentrationen kommen kann: Handelt es sich dabei um ein Messartefakt oder eine ernstzunehmende Abweichung? Bei der vorliegenden Alkaliionendichte hat ein Ladungsüberschuss von 1% bei einem Abstand von ca. 100 nm einen Potentialunterschied von grob 100 V zur Folge. Damit wäre Elektroneutralität im Glas nicht mehr gewährleistet. Für eine diesbezügliche Diskussion in Hinblick auf die Ca^{2+} -Verdrängung in Calciumphosphatgläsern siehe auch anderer Arbeiten der Arbeitsgruppe.^[51,52]

Prinzipiell wurde in Gl. (6.13) angenommen, dass

$$K = \frac{I_p(z)\alpha(c)Y(c)\tau}{I_p(z)\alpha(c_{\text{bulk}})Y(c_{\text{bulk}})\tau} \approx \text{const}, \quad (12.2)$$

d.h. der Analysestrahl eine zeitlich konstante Intensität I_p besitzt und die Wahrscheinlichkeit mit dem Analysestrahl ein Teilchen abzusputtern (Y) und zu ionisieren (α) nicht von der Zusammensetzung der Probe abhängt. K wird auch „relative sensitivity factor“ RSF bezeichnet. Durch das Langzeitbombardement ist die Zusammensetzung des Glases an der Oberfläche mit 10% Na und 90% Rb deutlich unterschiedlich gegenüber dem Volumen mit 80% Na und 20% Rb (16Na04Rb80B). Es ist eine bekannte Herausforderung, dass ToF-SIMS nur dann zuverlässig absolute Konzentrationen liefert, wenn der Analyt verdünnt vorliegt und Kalibrationsstandards mit bekannten Konzentrationen gemessen werden.^[93] Bei der BIIT-Methode wird dies in der Regel durch eine bekannte Volumenskonzentration eines nativen Alkaliions und einer angenommenen 1:1-Ersetzung durch das Fremdion erreicht.

Wenn sich durch die Änderung der Zusammensetzung der Faktor K ändert, könnte es jedoch sein, dass er sich für alle Ionen nahezu gleich ändert und so eliminiert werden kann. Wird der beobachtete Mangel an Bor allerdings mit dem Mangel an Alkaliionen verglichen (Tab. 12.7), so unterschieden sich die Werte jedoch deutlich und es ist kein eindeutiger Zusammenhang beobachtbar. Werden dementsprechend die Alkalikonzentrationen durch das Borsignal geteilt, um eine konstante Borkonzentration zu erzwingen, so wird beispielsweise bei 140 °C W Pos. J eine Alkalisumme von 2 bis 3 im Bereich der Verarmungszone erhalten.

Tabelle 12.7.: Verhältnis aus berechneter Plateau- und Volumenskonzentration für Bor im Vergleich zur Summe der Alkalimolenbrüche in der Verarmungszone (bei einer Normierung auf c_{bulk}). Für die zugrundeliegenden Tiefenprofile siehe Anhang.

Experiment	140 °C W	160 °C W	180 °C	200 °C
$c_B(Plateau)/c_{B,bulk}$	ca. 30%	49-64%	ca. 80%	ca. 75%
$\{c_{Na} + c_{Rb}\}(Plateau)$	70..80%	55-70%	ca. 70%	ca. 90%

Wenn ein geschicktes Bilden von Signalverhältnissen nicht zum Ziel führt, lag es nahe, zu versuchen, den Faktor K zu messen. Aus Gl. (6.12) ergibt sich als Verhältnis zwischen einem Alkaliion i und Bor

$$\frac{I_i(bulk)}{I_B(bulk)} = \frac{c_{i,bulk}}{c_{B,bulk}} \frac{\alpha_i Y_i \tau_i}{\alpha_B Y_B \tau} = \frac{c_{i,bulk}}{c_{B,bulk}} K'_{i,B}(x_i), \quad (12.3)$$

und damit eine Möglichkeit die Konstante $K'_{i,B}(x_i)$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung x_{Na} zu bestimmen. Wird somit $\frac{I_i(bulk)}{I_B(bulk)}$ als Funktion von $\frac{c_{i,bulk}}{c_{B,bulk}}$ aufgetragen, so wird eine Gerade erwartet, falls sich die Sputter- und Ionisationswahrscheinlichkeiten von Bor und dem Alkaliion durch die Konzentrationsänderung gleich ändern.

Hierzu wurden die sechs von Bachelor J. Engel synthetisierten Mischalkaligläser ($x_{Na} = 0\%, 20\%, 40\%, 60\%, 80\%, 100\%$) alle am selben Tag direkt hintereinander mittels ToF-SIMS untersucht. Es wurde so tief in das Glas gesputtert, bis die Signale nahezu konstant geworden sind. Anschließend wurden im Sputterkrater weitere 40 Scans mit der Analysekanone durchgeführt.

Leider zeigt sich kein eindeutiger linearer Zusammenhang, der auch die Signalverhältnisse $I(23-Na) / I(11-B)$ bzw. $I(85-Rb) / I(11-B)$ für die durchgeführten Langzeitbombardements (LTBs) umfasst (Abb. 12.11 sowie Abb. A.20 im Anhang). Es scheint, als sei im Volumen von 16Na04Rb80B die 11-B Intensität (relativ) höher als bei den anderen Gläsern, wodurch sich ein niedriges Verhältnis $\frac{I_i(bulk)}{I_B(bulk)}$ ergibt. Es sei angemerkt, dass das Rubidium-Isotopenverhältnis $I(85-Rb) / I(87-Rb)$ für alle Blindproben im Mittel nur 1.96 ± 0.4 gegenüber dem natürlichen Verhältnis von 2.593 beträgt, während das Verhältnis für alle LTBs (außer 180°C) mit 2.584 ± 0.02 dem natürlichen entspricht. Dies könnte ein Hinweis auf Probleme bei der Messung der Blindproben sein.

12.5.2.2. Beobachtung von Bor als BO_x

Für die Calciumphosphat-Gläser wurde von A. Hein beobachtet, dass im Bereich des Verarmungsprofils das Signal an Phosphor (Glasbildner) sehr abgeschwächt ist, aber

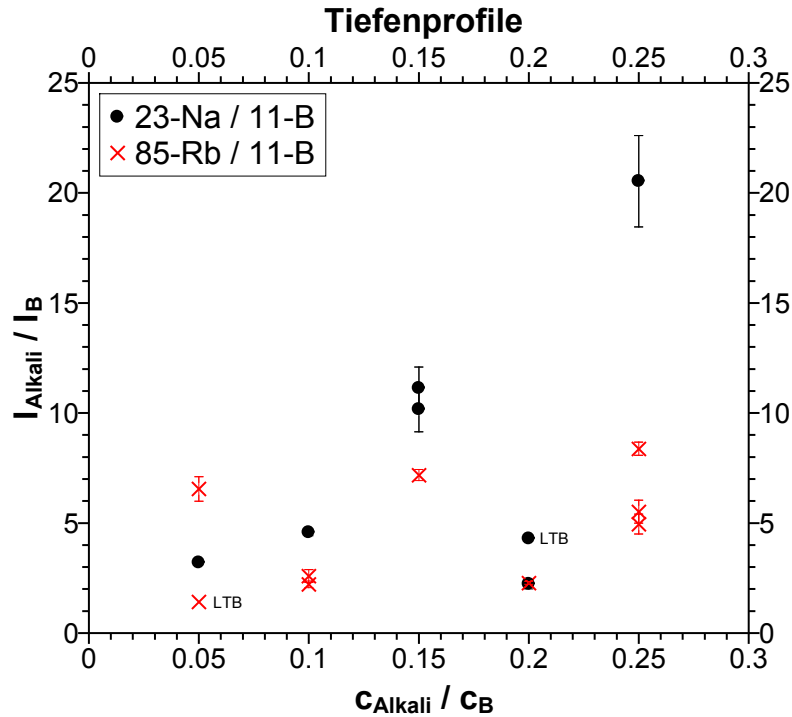


Abbildung 12.11.: Signalverhältnis zwischen Alkaliion und 11-B im Volumen der Blindproben und der durchgeführten Langzeitbombardements (LTBs). Für letztere wurde über alle Profile außer 200 °C Pos C und Pos D gemittelt (vgl. Abb. A.20 im Anhang).

hierfür das Signal von PO_x wie z.B. Phosphat stark ansteigt.^[31] Es stellte sich somit die Frage, ob dies auch bei den Boratgläsern auftritt, d.h. das Bor im ToF-SIMS abhängig von der Zusammensetzung zwischenzeitlich nicht als B^+ , sondern als andere Spezies BO_x detektiert wird, und was dies über die geänderten Bindungsverhältnisse im modifizierten Glas aussagen könnte.

Werden im Massenspektrum zusätzlich die Signale von BO , BO_2 und BO_3 analysiert, so zeigt sich, dass BO mit 20-50 counts immer dann gut zu beobachten ist, wenn das 11-B Signal über ca. 4000 counts beträgt. Abb. 12.12 zeigt beispielhaft die Signalverläufe bei 140°C W Pos. I und bei 180°C Pos A.

Wie das 11-B-Signal ist auch das BO -Signal in der Verarmungszone niedriger als im Volumen. Das Verhältnis zwischen $I(11\text{-B})$ und $I(\text{BO})$ ist über die ganze Tiefe des Profils konstant. Das BO_2 -Signal ist bei der gewählten Stärke des Analysestrahls zu schwach und liegt bei 2-3 counts. Die Intensität scheint jedoch auch hier beim Übergang zum Glasvolumen anzusteigen.

Einen auffälligen Unterschied zeigt das BO_3 -Signal. Im Falle aller 140°C W Profile ist dieses Signal in der Verarmungszone ähnlich stark wie das BO -Signal und verschwindet

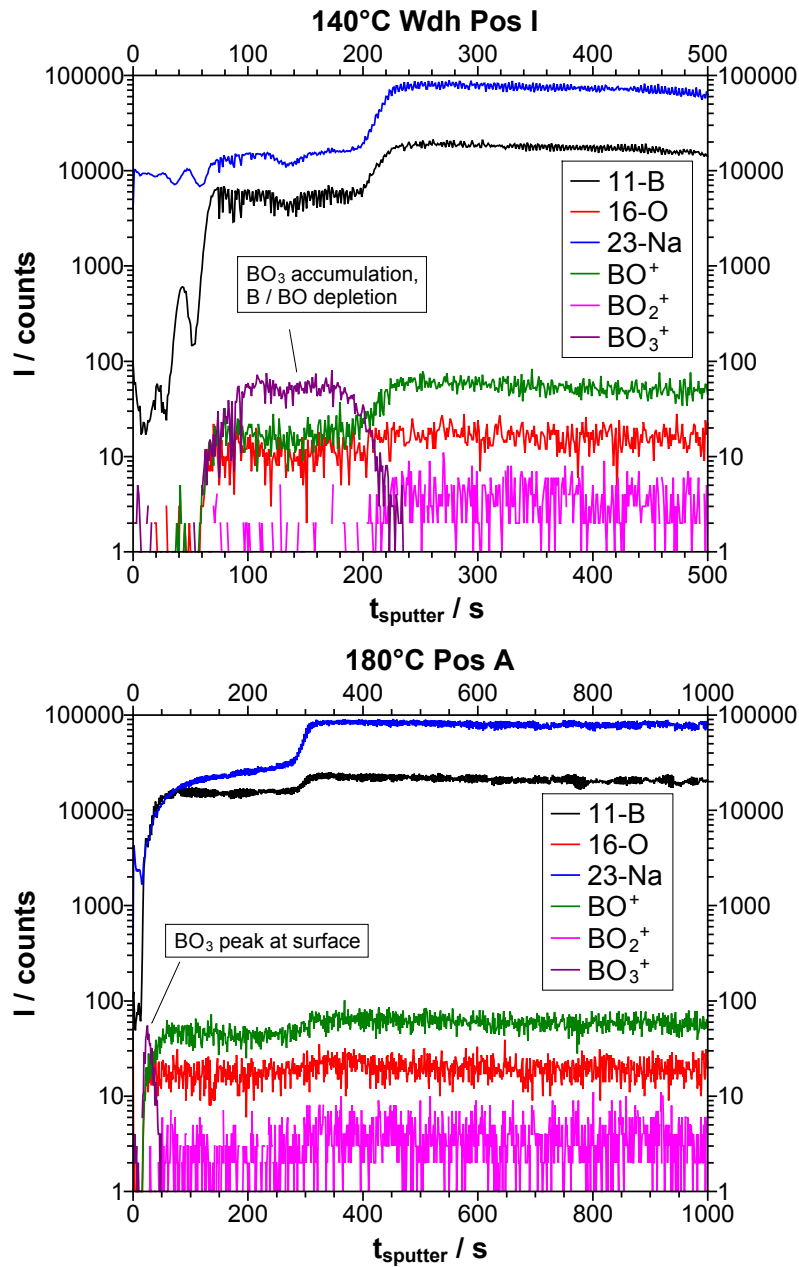


Abbildung 12.12.: ToF-SIMS Signale für die Borspezies, Sauerstoff und Natrium für zwei ausgewählte Positionen. Die Profile von 140 °C Wdh. zeigen alle BO_3 im Bereich der Verarmungszone, während die Profile von 160 °C bis 200 °C nur eine Signalspitze direkt an der Glasoberfläche zeigen.

im Volumen. Im Falle aller höheren Temperaturen zeigt das BO_3 -Signal hingegen nur direkt an der Glasoberfläche eine Spitze und fällt bereits in der Verarmungszone auf null zurück. Im Falle der 140°C W Profile scheint die Modifikation des Glases somit die Freisetzung von BO_3 zu fördern, während dies bei allen höheren Temperaturen nicht der Fall ist. Der beobachtete Mangel an 11-Bor-Signalintensität lässt sich somit nicht dadurch erklären, dass das Bor stattdessen als andere Spezies z.B. Boroxid ionisiert wird.

Ab dem Glasanfang kann auch 16-O beobachtet werden. Das Signal ist über die gesamte Tiefe des Profils nahezu konstant. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass der Analysekrater bei allen Boratgläsern mit Sauerstoffionen gesputtert wurde. Um das in der Verarmungszone abgeschwächte Bor-Signal näher zu untersuchen, wird daher empfohlen, mit starkem Analysestrahl und anderer Sputterspezies (z.B. Cs) zu arbeiten.

Auf diese Weise ließe sich klären, ob das hohe elektrische Feld in der Verarmungszone möglicherweise zu einer Zersetzung des Glases führt. Die beiden Experimente bei 140°C und 160°C , welche mit einem elektrischen Feld von ca. 910 V/mm statt 160 V/mm über die Gesamtdicke der Probe durchgeführt worden sind, zeigen jedenfalls schwer interpretierbare Elektromigrationsprofile, die sich möglicherweise durch Zersetzung erklären lassen (vgl. Abb. [A.18](#) und [A.19](#) im Anhang). Da das 200°C Experiment mit 80 V/mm einen ähnlichen Verlauf zeigt wie die Experimente bei 160 V/mm (d.h. 160°C und 180°C), spricht dies dafür, dass bei Feldern bis 160 V/mm noch keine Zersetzung auftritt.

12.5.3. Glaszusammensetzung

Im Mittel wurden $(132 \pm 28)\%$ bzw. $(122 \pm 29)\%$ der Ladung Q_{BIIT} in den Tiefenprofilen gefunden (vgl. Tab. [12.5](#)). Die Streuung ist sehr hoch, jedoch wäre es denkbar, dass systematisch zuviel Ladung beobachtet wird, wenn die Alkaliionendichte als zu hoch angenommen wird. Ist die tatsächliche Dichte niedriger, würde bei gegebener Ladung Q_{BIIT} das Profil tiefer in das Glas hineinreichen und die fehlerhafte Annahme dann die im Profil vorliegende Ladungsmenge überschätzen.

Daher wurde eine Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (MP-AES) Messung in der Analytikabteilung des Fachbereich in Auftrag gegeben (Tab. [12.8](#)). Es wird hierbei eine um 10% zu hohe Natrium- und um 6% zu hohe Borkonzentration gefunden. Die Rubidiumkonzentration beträgt nur 58% ihres angenommenen Wertes, jedoch wurde von der Analytikabteilung schriftlich mitgeteilt, dass MP-AES-Messungen bei Rubidium zu höheren Abweichungen führen können. Ein Glas mit der Zusammensetzung 17.6% Na_2O , 2.3% Rb_2O und 84.8% B_2O_3 hätte über 100-Mol% und ein Runterskalie-

Tabelle 12.8.: MP-AES Analytik am verwendeten Boratglas 16Na04Rb80B ($0.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.04\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$) vom 15.12.2015 (Dreifachbestimmung). Zusammensetzungen des Glases jeweils in Masseprozent.

Element	Stöchiometrie	#1	#2	#3
Na	10.07	11.08	11.26	(9.94)
Rb	9.35	5.8	5.0	(4.6)
B	23.66	25.1	25.0	(26.2)
O	56.92			

ren auf 100% würde 16.8% Na_2O und 2.2% Rb_2O ergeben. Die Alkaliionendichte wäre dann um 10% zu niedrig, jedoch wären 88% statt 80% Natrium vorhanden, sodass sich beide Effekte näherungsweise ausgleichen müssten.

Wenn die MP-AES-Messung für Natrium verlässlich ist, dann würde dies auf ein Problem bei der Synthese hindeuten, zum Beispiel dass bei den hohen Temperaturen Rubidiumcarbonat oder -oxid verdampft sein könnte. Eine Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) wurde nicht durchgeführt, da diese nicht in der Lage wäre, die Konzentration an B zu bestimmen.

12.5.4. Glasdichte

Alternativ denkbar wäre es, dass die angenommene Massendichte des Glases um ca. 20% zu niedrig ist. Da das Boratglas 16Na04Rb80B in Wasser löslich ist (innerhalb von 24 h), wurde keine Dichtemessung mittels Pyknometer durchgeführt, sondern im Rahmen der Arbeit der Literaturwert $\rho_{Lit} = 2.289 \frac{g}{cm^3}$ (d.h. $n_{bulk} = 7.546 \cdot 10^{27}$ Ionen / m^3) für das Glas nach ähnlicher Synthesevorschrift verwendet.

Wird die Dichte auf Basis der Abmessungen und der Masse von zwei Glasscheiben abgeschätzt, so ergibt sich eine Massendichte von $\rho = \frac{1.3327 g}{0.650 cm^3} = 2.05 \frac{g}{cm^3}$ bzw. $\rho = \frac{0.3491 g}{0.165 cm^3} = 2.116 \frac{g}{cm^3}$. Ein Zylinder einer zweiten Charge des Glases weist eine Dichte von $\rho = \frac{4.0412 g}{1.8678 cm^3} = 2.164 \frac{g}{cm^3}$. Gemittelt entspricht dies einer Dichte von $\rho_{16Na04Rb80B} = (2.11 \pm 0.06) \frac{g}{cm^3}$, welche somit 7.8% unterhalb der angenommenen Dichte liegt.

Da die Profile im Folgenden jeweils relativ zu der angenommenen Teilchendichte diskutiert werden und für Simulation und Experiment derselbe Wert angenommen wird, wirkt sich dieser systematische Fehler ausschließlich auf die in Tab. 12.5 berechneten Ladungen aus (siehe auch Abschnitt 13.3.2).

12.5.5. Fazit

Es wurde gezeigt, dass eine Normierung auf bekannte Volumenskonzentrationen leider nicht ausreicht, um Elektromigrationsprofile zu erhalten, deren Konzentrationen in allen Tiefen eindeutig physikalisch Sinn ergeben: In der Verarmungszone ist sowohl das Signal des Glasbildners B als auch die Summe der Alkaliionenkonzentrationen $c_{Na} + c_{Rb}$ etwa 20-30% unter dem Wert im Volumen des Glases. Der scheinbare Mangel an Bor hängt dabei nicht von der Höhe des Alkalimangels ab (Tab. 12.7). Die Annahme, dass die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht von der Tiefe abhängt bzw. die Alkaliionendichte in Verarmungszone und Volumen identisch ist, führt somit bereits mit einem Fehler, dessen Auswirkung auf die gewonnenen Diffusionskoeffizienten in Kapitel 13 näher analysiert wird.

Da die Poisson-Gleichung in den NPP-Simulationen effektiv eine 1:1-Ersetzung der Alkaliionen erzwingt, wurde der Mangel in der Alkaliionensumme zu gleichen Anteilen auf die beiden Ionen verteilt und die Summe auf 1 gezwungen. Trotz dieser neuen Normierung, welche die Profilkrümmung mitunter deutlich verändert, wird im Tiefenprofil immernoch etwa 20% statt vorher 30% zuviel Ladung gefunden. Ob diese Abweichung durch die Kratertiefenmessung, die Änderung der Nachweiswahrscheinlichkeit oder eine falsche experimentelle Stöchiometrie des Glases zustande kommt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Etwa 8% des Ladungsüberschusses können durch eine zu hohe angenommenen Masse- und somit Teilchendichte im Glas erklärt werden.

Im Folgenden wird daher die Ortsachse so skaliert, dass die Ladung im Profil der Ladung Q_{BIIT} aus der Strom-Zeit-Kurve entspricht und der Einfluss dieser Umskalierung später diskutiert. Es wird neben der 1:1-Ersetzung weiterhin angenommen, dass sich das Glas nicht zersetzt hat und die Gesamt-Alkaliionendichte in allen Tiefen identisch ist. Die so veränderte Ortsachse wird mit z_Q angegeben, mit $z_Q = \frac{Q_{BIIT}}{Q_{SIMS}} z$.

12.6. NPP-Simulationen der Profile

An dieser Stelle soll gezeigt werden, mit welchen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_{Na}(x_{Na})$ und $D_{Rb}(x_{Rb})$ die normierten Elektrodifusionsprofile modelliert werden können. Verwendet wird die Normierung, bei der die Summe der Alkaliionenkonzentrationen eins entspricht (d.h. 1:1 Austausch) und die Tiefenachse z_Q so skaliert wurde, dass die im Profil gefundene Ladung der während des Experiments eingetragenen Q_{BIIT} entspricht. Im Folgekapitel 13 wird diskutiert, welchen Einfluss diese beiden Annahmen haben. Auch soll dort darauf eingegangen werden, wie sensibel die NPP-Methode auf die Änderung der Modellparameter ist.

Um eine möglichst einfache Vergleichbarkeit der gewonnen Diffusionskoeffizienten zu erlangen, wird zunächst versucht, die Elektrodifusionsprofile mit einem Minimum an Freiheitsgraden modellieren. Es wird daher zunächst gezeigt, dass ein gemeinsamer Parametersatz mit nur einem einzigen Freiheitsgrad existiert, um die Profile für 160 °C, 180 °C und 200 °C bereits gut zu beschreiben. Anschließend wird ein zweiter Freiheitsgrad erlaubt, um eine sehr gute Anpassung des Modells an die experimentellen Profile zu erhalten. Die Profile bei 140 °C unterscheiden sich qualitativ von den anderen drei Temperaturen, wodurch ein zusätzlicher Freiheitsgrad zur Modellierung nötig ist. Die gewonnenen temperatur- und konzentrationsabhängigen NPP-Diffusionskoeffizienten werden anschließend mit denen aus Tracer-Diffusions- und Impedanzspektroskopie-Studien verglichen und physikalisch interpretiert.

12.6.1. Definition des Diffusionskoeffizienten

Wie in Abschnitt 12.2 gezeigt, hängen die Tracer-Diffusionskoeffizienten in guter Näherung exponentiell von der Zusammensetzung x_{Na} ab. Der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient der beiden Alkaliionen $i = Na^+, Rb^+$ wird daher definiert über

$$D_i(x_i) = D_{i,min} + D_{i,prop} \exp(a_i(x_i - b_i)) \quad (12.4)$$

mit dem Alkaliionen-Molenbruch $x_i(z) = \frac{n_i(z)}{n_{Na}(z) + n_{Rb}(z)}$ in der Tiefe z . Die Funktion stellt drei Freiheitsgerade pro Ion zur Verfügung:

- a_{Na} bzw. a_{Rb} gibt das Ausmaß der Konzentrationsabhängigkeit vor. Bei exponentieller Auftragung $\ln(D)$ gegen x_i handelt es sich um die Steigung der Geraden (vgl. Abb. 12.13).
- $D_{i,min}$ ist ein konstanter Minstdiffusionskoeffizient, den das Ion aufweisen soll
- $D_{i,prop}$ und b_i erlauben es, den Diffusionskoeffizienten bei einer bestimmten Konzentration b_i festzulegen. Dies wird im Folgenden insbesondere $D_{Na}(x_{Na} = 80\%)$ sein - der Diffusionskoeffizient $D_{Na,prop}$ der Natriumionen im Glasvolumen ($b = 0.8$). Wird angenommen, dass der Ladungstransfer im Volumen im Wesentlichen durch Natrium erfolgt ($D_{Na} \gg D_{Rb}$), so sind $D_{Na,prop}$ und b_{Na} für gegebene experimentelle Bedingungen (Temperatur, Zeit, Fläche A , U_{rep} , d_{glass}) durch die Ladung im Profil (d.h. hier Q_{BIIT}) festgelegt.

Es sei darauf hingewiesen, dass beiden Größen $D_{i,prop}$ und b_i gekoppelt sind:

$$D_{i,prop}^{b=0} = D_{i,prop}^{b \neq 0} \exp(-a_i b_i) \quad (12.5)$$

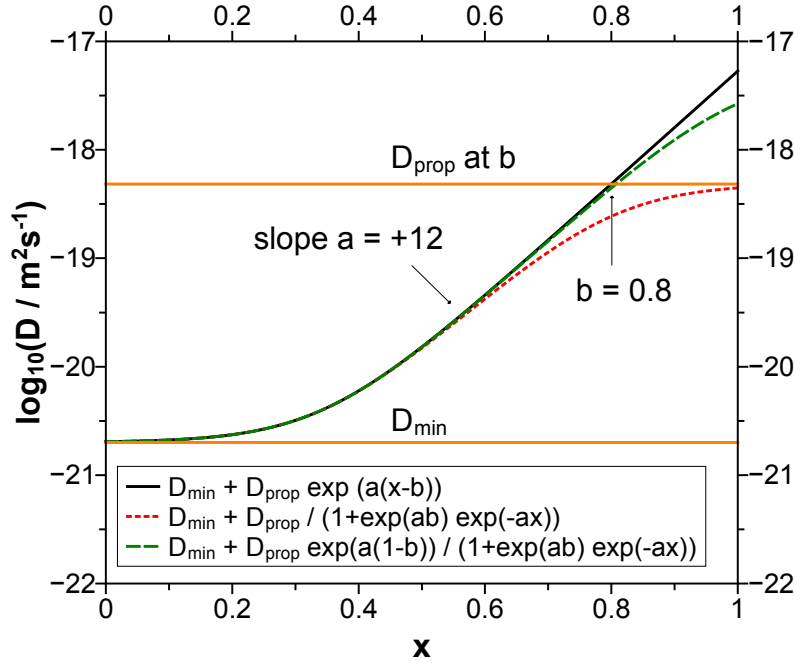


Abbildung 12.13.: Vergleich der beiden Definitionen Gl. (11.1) und Gl. (12.4) bei identischen Parametern. Der Faktor $\exp(a(1-b))$ in der dritten Funktion verschiebt den Stützpunkt von $x = b$ nach $x = 1$ und reduziert den Unterschied zwischen Exponential- und Sigmoidaldefinition.

Es genügt somit, neben $D_{i,min}$ nur zwei weitere Größen zu variieren (z.B. a_i und $D_{i,prop}$). Anders als bei der Sigmoidal-Funktion bei Simulation der Calciumphosphatgläser

$$D_i(x_i) = D_{i,min} + \frac{D_{i,prop}}{1 + k_1 \exp(-k_2 x_i)} \quad (11.1)$$

ist nun der Diffusionskoeffizient nach oben nicht begrenzt. Es handelt sich bei Gl. (12.4) um den Spezialfall $k_1 \exp(-k_2 x_i) \gg 1$ mit $a = k_2$ und $b = \ln(k_1)/k_2$. Die so definierte Exponentialfunktion hat den Vorteil, dass es trivialer ist, den Diffusionskoeffizienten bei einer bestimmten Konzentration konstant zu halten.

Es sei darauf hingewiesen, dass im Folgenden beim Modellieren sowohl die Diffusion als auch die Migration denselben Diffusionskoeffizient verwenden, d.h. keine Berücksichtigung des Haven-Verhältnisses H_R stattfindet. Auf diese Trennung soll erst in Abschnitt 13.2 eingegangen werden.

12.6.2. Allgemeine Simulationsparameter

Für das Glas 16Na04Rb80B wird die stöchiometrische Zusammensetzung 16% Na₂O, 4% Rb₂O und 80% B₂O₃ angenommen. Unter der Annahme der Massendichte aus der Literatur^[35] von $\rho = 2.289 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich eine Gesamtalkaliionendichte von $7.546 \cdot 10^{27} \text{ Ionen/m}^3$ (vgl. Tab. 12.9). Für die Permittivität ϵ_R wird der Wert 10 angenommen.

Für die Modellierung werden die experimentellen Parameter aus Tab. 12.3 angenommen und insbesondere ein Spannungsoffset von null, sowie dass die Fläche homogen beschossen wurde. Die Beschusszeit ergibt sich als Produkt aus der Zahl der Simulationszeitschritte n_t und deren Weite d_t . Die Schrittweite und damit die Zahl der Zeitschritte muss an die jeweiligen Volumendiffusionskoeffizienten angepasst werden, damit das Potential im Glas konvergiert, und ist somit temperaturabhängig. Die gewählten Zeitgitter befinden sich im Anhang (Tab. A.6). Es wird das für die Simulationen übliche Ortsgitter verwendet (Tab. A.4).

Tabelle 12.9.: Berechnete Teilchendichten n_i für das Glas 16Na04Rb80B. Die Werte ergeben sich mit $\rho \nu n_{\%} / M(16Na04Rb80B)$ aus der Massendichte des Glases ρ , der Zahl an Kationen $\nu = 2$ je Formeleinheit, der molaren Masse des Glases 73.09 u und dem stöchiometrischen Anteil des jeweiligen Oxids $n_{\%}$. Die Teilchendichte des Sauerstoffs ergibt sich aus der Summe der Kationen: $n_{V,O^{2-}} = (3n_{V,B} + n_{V,Rb} + n_{V,Na})/2$.

Element	$n_{\%}$	$n_i / 10^{27} \text{ m}^{-3}$
Na	0.16	6.037
Rb	0.04	1.509
B	0.80	30.19
O	-	49.05

12.6.3. Allgemeine Vorgehensweise

Ausgehend von der Gleichstromleitfähigkeit des Glases wurde mit der Nernst-Einstein-Gleichung der Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient berechnet unter der Annahme, dass nur Natrium mobil sei (d.h. $n_{mob} = 80\%(n_{Na} + n_{Rb})$). Dieser Wert wurde für D_{Na} verwendet und D_{Rb} auf 10% dieses Schätzwertes gesetzt. Beide Diffusionskoeffizienten wurden zunächst konzentrationsunabhängig angenommen.

Anschließend wurde das Zeitgitter variiert, bis die Rechnung bei einer möglichst kleinen Zahl an nötigen Simulationsschritten n_t konvergiert. Die Rechenzeit beträgt dann

etwa 20-40 min. Durch manuelle Variation von D_{Rb} wurde versucht, eine Übereinstimmung zu erreichen. War der Parameter ausgereizt, wurde die konzentrationsabhängigkeit a_{Na} erhöht, bis die Form der simulierten Kurve qualitativ mit dem experimentellen Profil übereinstimmte. Anschließend wurden beide Parameter jeweils im Wechsel und mit einer Schrittweite von 10% bis 20% verändert, bis eine gute Überstimmung erreicht wurde. War eine grobe Orientierung nötig, wurde die Schrittweite beispielsweise auf einen Faktor 2 erhöht.

Eine Analyse des simulierten Profils erlaubt es, abzuschätzen, in welchem Konzentrationsbereich die beiden Diffusionskoeffizienten wie geändert werden müssen, um eine bessere Übereinstimmung zu erhalten (vgl. Abb. 12.14). Hier wird sich zu Nutze gemacht, dass der Teilchentransport in erster Näherung ausschließlich durch Migration erfolgt. Das Verhältnis von $n_{\text{Na}}D_{\text{Na}}$ und $n_{\text{Rb}}D_{\text{Rb}}$ bestimmt dann, ob sich in der gegebenen Tiefe eher Na^+ oder Rb^+ bewegt.

Um ein Plateau in der Natriumkonzentration zu erreichen ist es somit nötig, dass Rubidium bei einer bestimmten Konzentration mobiler als Natrium wird. Dies wird durch Variation von a_{Na} erreicht. Empirisch konnte beobachtet werden, dass die Profilfront hingegen Informationen über das Verhältnis $D_{\text{prop,Na}}/D_{\text{Rb}}$ enthält. Durch Variation vom konstanten Diffusionskoeffizienten D_{Rb} kann daher dieser Abschnitt des Profils modelliert werden.

Der Parametersatz für die erste Temperatur konnte dann als Anfangswerte für die drei anderen verwendet werden. Hierzu wurden lediglich die beiden Stützpunkte $D_{\text{prop},i}$ mit demselben Faktor multipliziert, sodass $D_{\text{prop,Na}}$ dem Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten bei der neuen Temperatur entspricht. Anschließend fand wieder obige Optimierung statt.

Dieselbe Vorgehensweise wurde genutzt, falls die Ladung im simulierten Profil nicht der im experimentellen entsprach. Dies muss am Anfang und danach gelegentlich geprüft werden, da je nach Parametersatz die Mobilität von Rb^+ im Volumen nicht mehr vernachlässigbar ist oder die Verarmungszone derart isolierend wird, dass das Potentialgefälle über das Glasvolumen und damit der Rückseitenstrom deutlich sinken.

12.6.4. Anpassung mit einheitlichem Parametersatz

Zunächst soll illustriert werden, inwieweit eine Anpassung des simulierten Profils an die experimentellen Daten gelingt, wenn die Zahl der Freiheitsgrade niedrig gehalten wird und für alle vier Temperaturen dieselben Konzentrationsabhängigkeiten a_{Na} und a_{Rb} angenommen werden. Insgesamt stehen je 3 Freiheitsgrade (a_i , $D_{i,\text{min}}$, $D_{i,\text{prop}}$ bzw. b_i) pro Ion zur Verfügung. Sie werden folgendermaßen eingeschränkt:

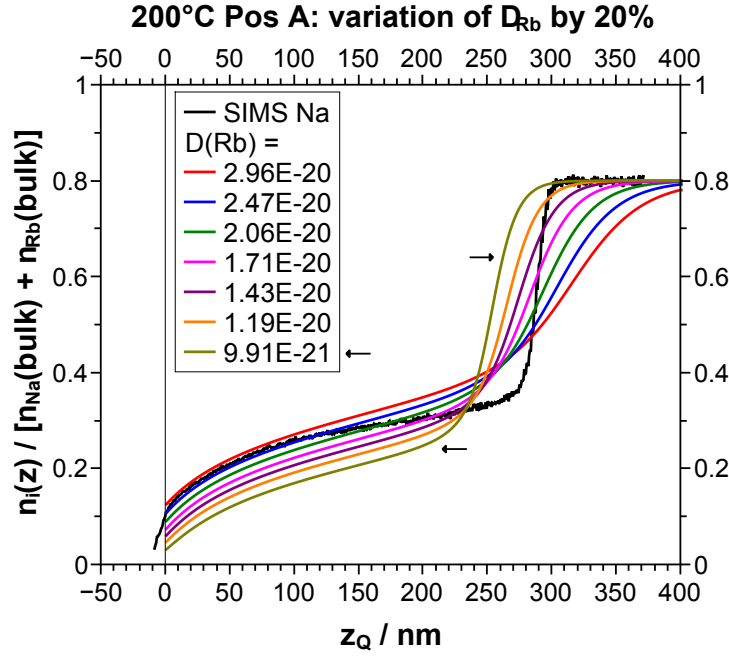


Abbildung 12.14.: Auswirkungen einer Änderung von D_{Rb} um 20%. Im Falle der ockerfarbenden Kurve (markiert mit Pfeil) ist die Profilfront immernoch zu flach (D_{Rb} muss sinken, später $D_{Rb} = 6.05 \cdot 10^{-21}$), während Natrium im Bereich des Plateaus bereits zu mobil ist (a_{Na} muss steigen, später $a_{Na} = 12$). Sonstige Parameter: $D_{Na,prop}(80\%) = 4.94 \cdot 10^{-19} \frac{m^2}{s}$, $a_{Na} = 8.5$.

- Der Diffusionskoeffizient von Rubidium wird als konzentrationsunabhängig angenommen und besitzt den Wert $D_{i,min}$ ($D_{i,prop} = a_{Rb} = b_{Rb} = 0$).
- Im Volumen trägt Rb^+ nur vernachlässigbar zum Ladungstransport bei ($D_{Rb}(x_{Na} = 80\%) \ll D_{Na}(x_{Na} = 80\%)$). Damit ist $D_{Na}(80\%)$ durch die Ladung im Profil vorgegeben und somit $D_{Na,prop}$ und $b_{Na} = 0.8$ festgelegt.
- Es gibt keinen minimalen Diffusionskoeffizienten für Natrium, $D_{Na,min} = 0$.

Als freie Parameter bleiben somit $D_{Rb,min}$ und a_{Na} . Es zeigte sich, dass sich die Profile bei 160 °C und 200 °C mit der Konzentrationsabhängigkeit $a_{Na} = 12$ gut beschreiben lassen. Daher wurde dieser Parameter ebenfalls fixiert und der Wert für $D_{Rb,min}$ gesucht, für den die Abweichung zwischen Modell und experimentellem Profil minimal ist. Hierzu wurde die normierte Fehlerquadratsumme

$$FQS = \frac{1}{(n_{Na,bulk} + n_{Rb,bulk})^2} \sum_{z=0}^{\infty} (n_{Na,SIMS}(z) - n_{Na,NPP}(z))^2 \quad (12.6)$$

Tabelle 12.10.: Simulationsparameter der Profile in Abb. 12.15 und 12.16.

Profil	Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},\min} / \text{m}^2/\text{s}$	$D_{\text{Na},\text{prop}} / \text{m}^2/\text{s}$	a_{Na}	b_{Na}
140 °C Wdh. Pos H	#7966	$4.80 \cdot 10^{-23}$	$9.59 \cdot 10^{-21}$	12	0.8
160 °C Wdh. Pos D	#7967	$5.80 \cdot 10^{-22}$	$3.52 \cdot 10^{-20}$	12	0.8
180 °C Pos C	#7968	$1.14 \cdot 10^{-21}$	$1.54 \cdot 10^{-19}$	12	0.8
200 °C Pos A	#7969	$6.05 \cdot 10^{-21}$	$4.83 \cdot 10^{-19}$	12	0.8

berechnet und minimiert. Wenn nötig wurde zwischen zwei Gitterpunkten der NPP-Simulation linear interpoliert, um die Werte $n_{\text{Na},\text{NPP}}(z)$ zu erhalten.

Wie in Abb. 12.15 und 12.16 zu erkennen ist, gelingt es trotz dieser Einschränkung auf zwei Parameter (a_{Na} , $D_{\text{Rb},\min}$), für 160 °C und 200 °C eine gute Übereinstimmung zu erhalten. Bei 180 °C ist die Profilfront zu steil, was darauf hindeutet, dass das Verhältnis $D_{\text{Na}}/D_{\text{Rb}}$ bei Konzentrationen von ca. $x_{\text{Na}} \approx 50\%$ zu hoch ist und dort Rubidium mobiler sein müsste. Aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit würde dann allerdings auch das Rubidium im Bereich des Plateaus ($x_{\text{Na}} \approx 25\%$) mobiler werden. Dies hätte zur Folge, dass aus diesem Bereich weniger Na^+ und mehr Rb^+ wandert. Damit würde sich das Natrium-Plateau daher nach oben verschieben, während die Profilfront flacher wird und zusätzlich - da die Fläche bzw. Ladung konstant bleibt - nach rechts verschoben wird (vgl. auch Abb. 12.14).

Für 140 °C wurde wie für 180 °C ein Parametersatz gewählt, dessen Fehlerquadratsumme minimal ist. Auch hier ist die berechnete Frontsteigung ist viel zu hoch und damit D_{Rb} im Bereich von $x_{\text{Na}} \approx 50\%$ zu niedrig. Das erhaltene Plateau entspricht von der Höhe und Steigung in erster Näherung dem experimentellen Profil, wobei die berechnete starke Natrium-Verarmung direkt an der Glasoberfläche die prägnanteste Abweichung ist. Um diese zu verhindern, müsste bei diesen Konzentrationen wahlweise D_{Na} sinken oder D_{Rb} steigen - was in beiden Fällen einen weiteren freien Parameter benötigt.

In Abb. 12.17 und Tab. 12.10 sind die verwendeten Diffusionskoeffizienten gezeigt. Die beiden Alkalidiffusionskoeffizienten schneiden sich im Bereich $x_{\text{Na}} = 0.36$ bis 0.46 .

Es tritt keine monotone Änderung des Schnittpunkts mit der Temperatur auf. Würden nur 200 °C und 160 °C als Indiz genommen, so würde sich der Schnittpunkt mit steigender Temperatur nach links verschieben, was bedeuten würde, dass die Aktivierungsenergie für den Transport von Na^+ höher ist als die für Rb^+ .

Auch im Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Rb}}/D_{\text{Na}}$ ist kein eindeutiger Zusammenhang mit der Temperatur zu erkennen. Die Kurven von 200 °C und 160 °C liegen oberhalb von denen der beiden anderen Temperaturen. Dies bedeutet, dass bei 140 °C

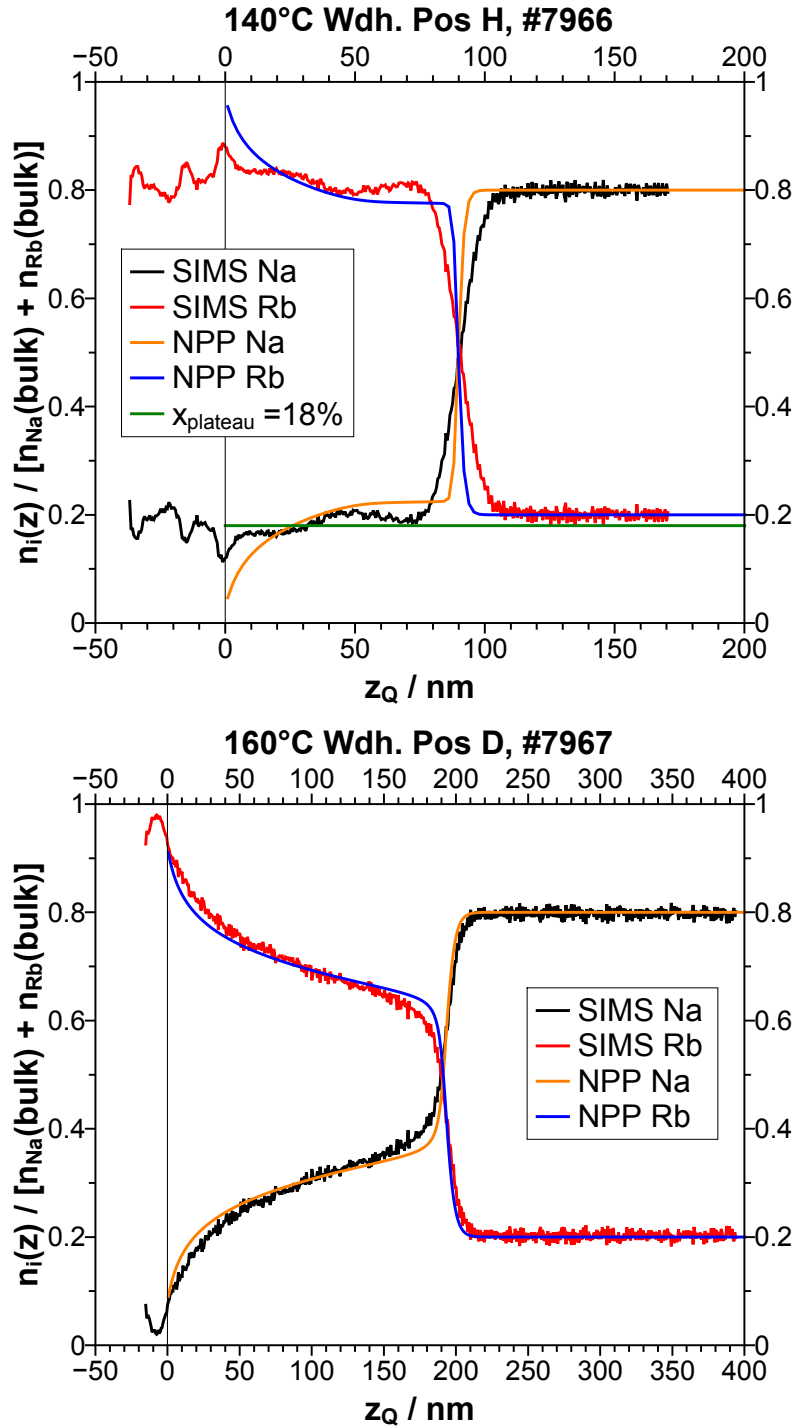


Abbildung 12.15.: Gemessenes und simuliertes Elektrodifusionsprofil für Rb@16Na04Rb80B bei 140 °C Wdh. Pos. H (oben, Simulation #7966) und 160 °C Wdh. Pos D (unten, #7967). Simulations-Parameter: $a_{\text{Na}} = 12$, $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Rb}}) = \text{const.}$

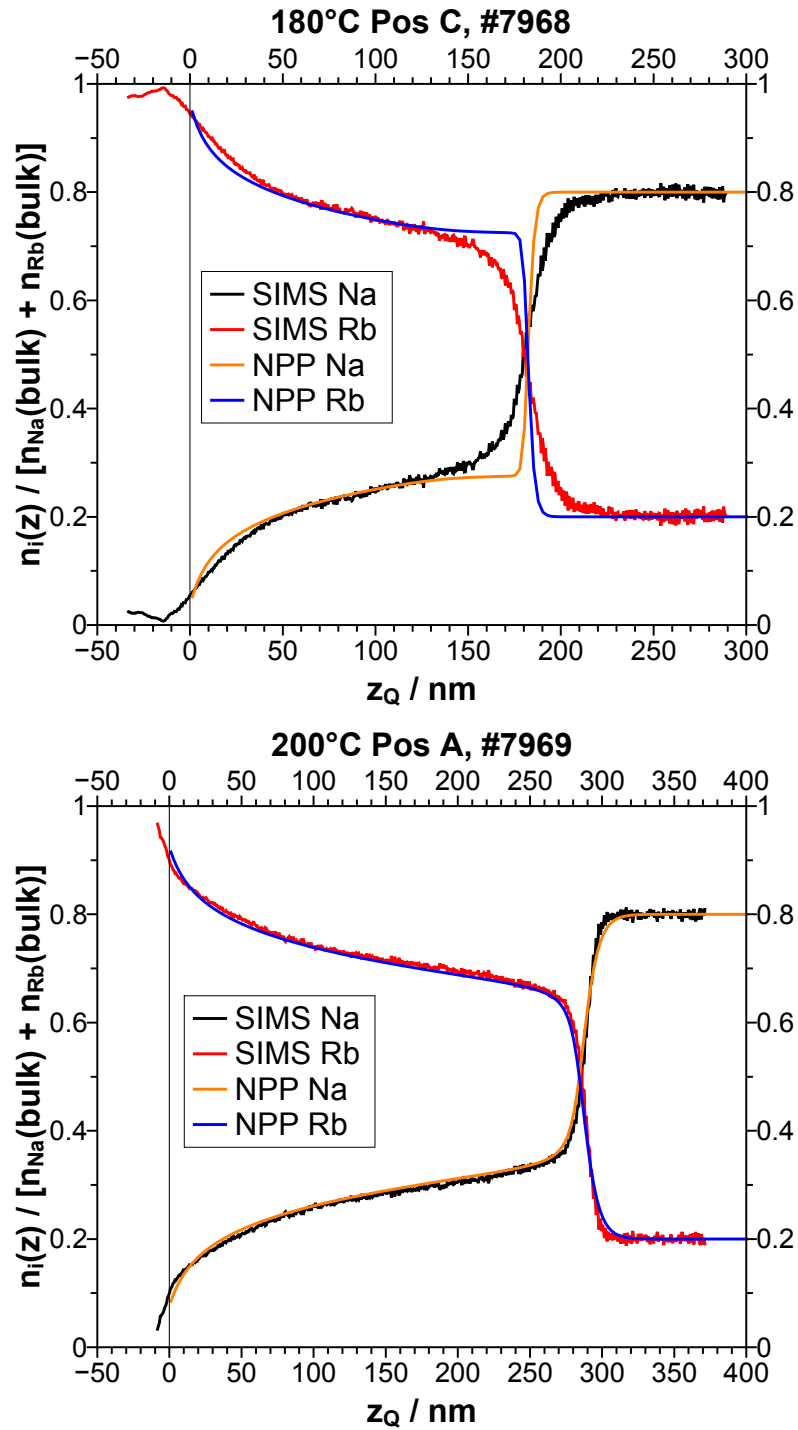


Abbildung 12.16.: Gemessenes und simuliertes Elektrodifusionsprofil für Rb@16Na04Rb80B bei 180 °C Pos. C (oben, Simulation #7968) und 200 °C Pos A (unten, #7969). Simulations-Parameter: $a_{Na} = 12$, $D_{Rb}(x_{Rb}) = \text{const.}$

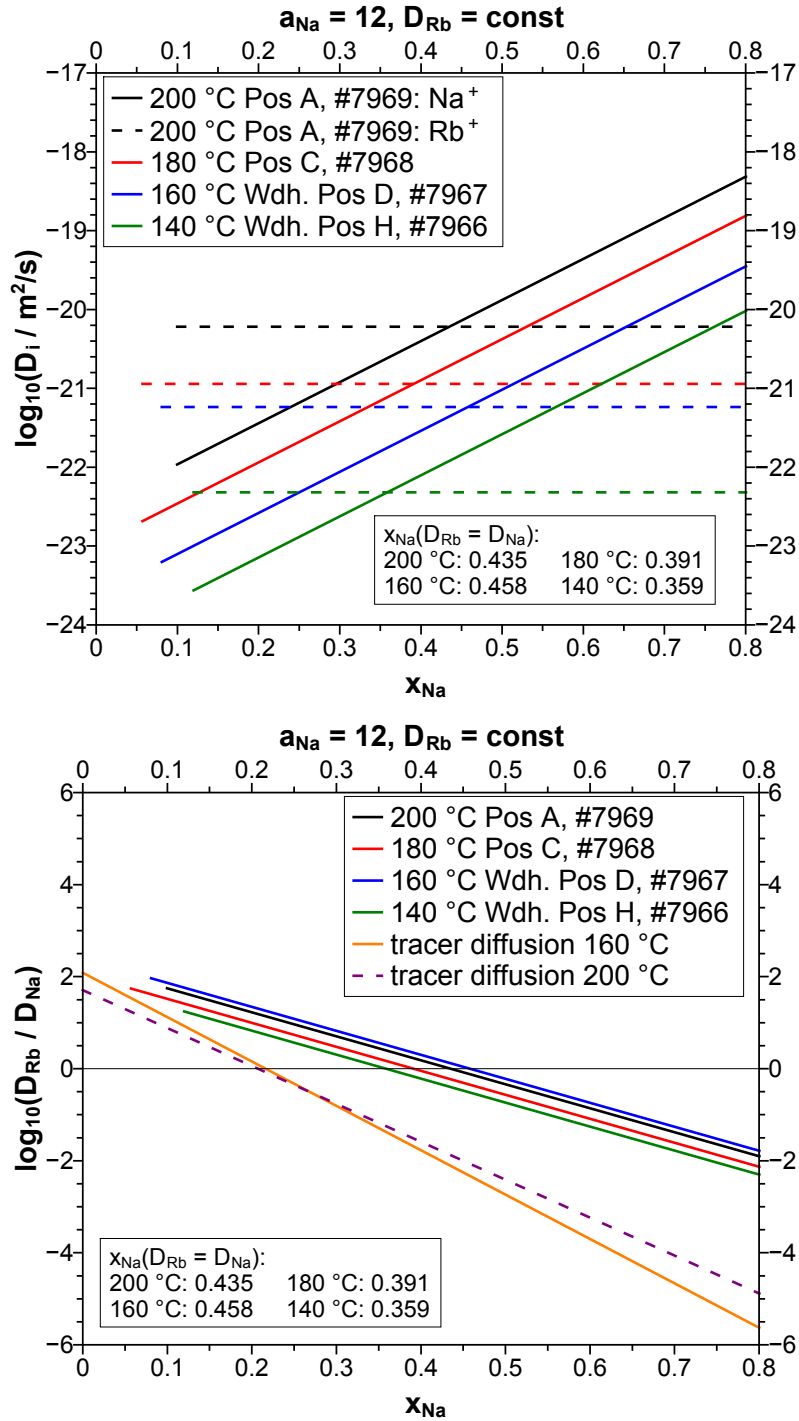


Abbildung 12.17.: Verwendete Diffusionskoeffizienten für Abb. 12.15 und 12.16 (Simulations-Parameter: $a_{\text{Na}} = 12, D_{\text{Rb}}(x_{\text{Rb}}) = \text{const}$) - durchgezogene Linie: Na^+ , gestrichelt: Rb^+ . Nur der in den SIMS-Profilen auftretende Konzentrationsbereich ist gezeichnet.

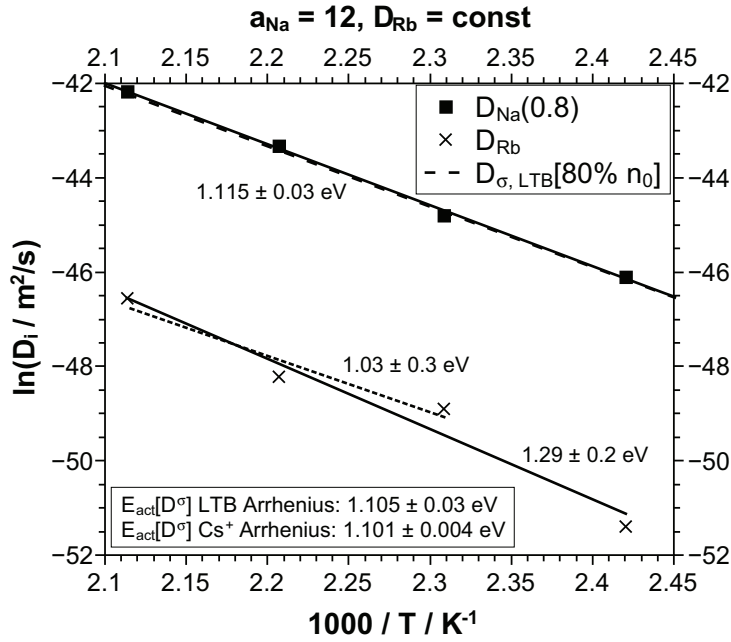


Abbildung 12.18.: Arrhenius-Auftragung der verwendeten Diffusionskoeffizienten für Abb. 12.15 und 12.16, jeweils bei $x_{Na} = 80\%$, d.h. im Volumen (Simulations-Parameter: $a_{Na} = 12, D_{Rb}(x_{Rb}) = \text{const}$).

und 180°C D_{Rb} relativ niedrig ist. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass bei diesen beiden Simulationen die berechnete Profilfront steiler ist als die experimentell gemessene.

Wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten betrachtet, so ergibt sich Abb. 12.18. Die Aktivierungsenergie für den Volumensdiffusionskoeffizienten von Natrium $E_{act}(D_{Na}(80\%)) = 1.115 \pm 0.033 \text{ eV}$ stimmt gut mit der aus den Leitfähigkeitsmessungen überein ($E_{act}(\sigma, \text{Cs}^+ - \text{Arrhenius}) = 1.115 \pm 0.009 \text{ eV}$ bzw. $E_{act}(\sigma, \text{IvsU vor LTB}) = 1.105 \pm 0.032 \text{ eV}$). Dies ist allerdings wenig überraschend, da die Profile so tiefenskaliert wurden, dass die Ladung im Tiefenprofil der eingetragenen Ladung $Q_{BIIT} = \int I_{back} dt$ entspricht.

Von größerer Bedeutung ist die Temperaturabhängigkeit von D_{Rb} . Unter den gemachten Annahmen ($a_{Na} = 12, D_{Rb}(x_{Rb}) = \text{const}$) zeigt auch der Transport von Rb^+ Arrheniusverhalten, wenngleich mit deutlicher Streuung. Je nachdem, ob der Punkt bei 140°C in die Berechnung der Ausgleichsgerade eingeht, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{act}(D_{Rb}) = 1.285 \pm 0.182 \text{ eV}$ mit und $E_{act}(D_{Rb}) = 1.029 \pm 0.280 \text{ eV}$ ohne den 140°C Punkt. Aufgrund der starken Streuung kann keine sichere Aussage darüber getroffen werden, ob die Aktivierungsenergie von einem der beiden Ionen höher ist.

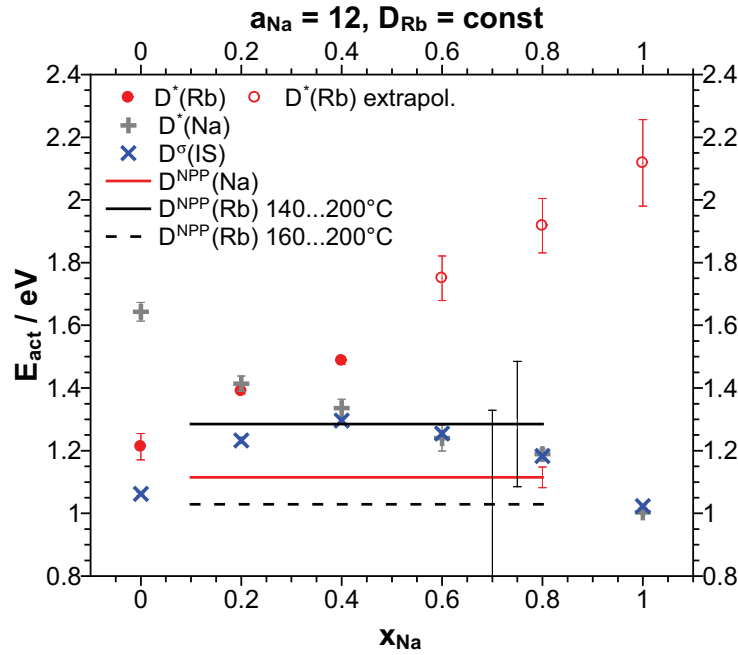


Abbildung 12.19.: Vergleich der berechneten Aktivierungsenergien mit der Literatur. Die Fehlerbalken entsprechen dem einfachen Standardfehler.

In der Tracer-Diffusionsstudie aus der Literatur^[37] war der Transport von Natriumionen im Volumen von 16Na04Rb80B deutlich schwächer temperaturabhängig als der von Rubidiumionen: $E_{act}(D_{Na}^*) = 1.189 \pm 0.016 \text{ eV}$ und $E_{act}(D_{Rb}^*) = 1.918 \pm 0.087 \text{ eV}$ für $x_{Na} = 80\%$ (vgl. Abb. 12.19). Der Schnittpunkt der beiden Diffusionskoeffizienten beträgt dort $x_{Na} \approx 0.2$. Allerdings wurde dort beobachtet, dass bei $x_{Na} \approx 0.4$ die Leitfähigkeit minimal und die Aktivierungsenergie für den Gleichstromtransport mit 1.27 eV maximal ist. Beide Tracer-Diffusionskoeffizienten sind konzentrationsabhängig mit $a_{Na} \approx 5...7$ und $a_{Rb} \approx 13...17$.

Es fällt auf, dass der Schnittpunkt der NPP-Diffusionskoeffizienten mit $x_{Na} \approx 0.4$ nahe dem Minimum der Leitfähigkeit liegt (vgl. Abb. 12.20). Es stellt sich die Frage, wieso der Diffusionskoeffizient von Rb^+ in akzeptabler Näherung als konstant angenommen werden kann und dessen Aktivierungsenergie deutlich geringer ist als bei einem Tracer-Diffusionsexperiment. Sie entspricht stattdessen etwa dem Wert von Na^+ . Auffällig ist auch, dass zeitgleich die Konzentrationsabhängigkeit $a_{Na,NPP}$ mit 12 etwa doppelt so stark ausgeprägt ist als bei Tracer-Diffusionsexperimenten.

Wird Abb. 12.20 genauer betrachtet, so fällt auf, dass der Winkel, unter dem sich die beiden NPP Diffusionskoeffizienten schneiden, ähnlich dem Winkel ist, der erhalten wird, wenn jeweils eine Gerade durch die Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten D^σ links und rechts vom Minimum gelegt wird (vgl. Abb. 12.21). Werden am Beispiel 200 °C

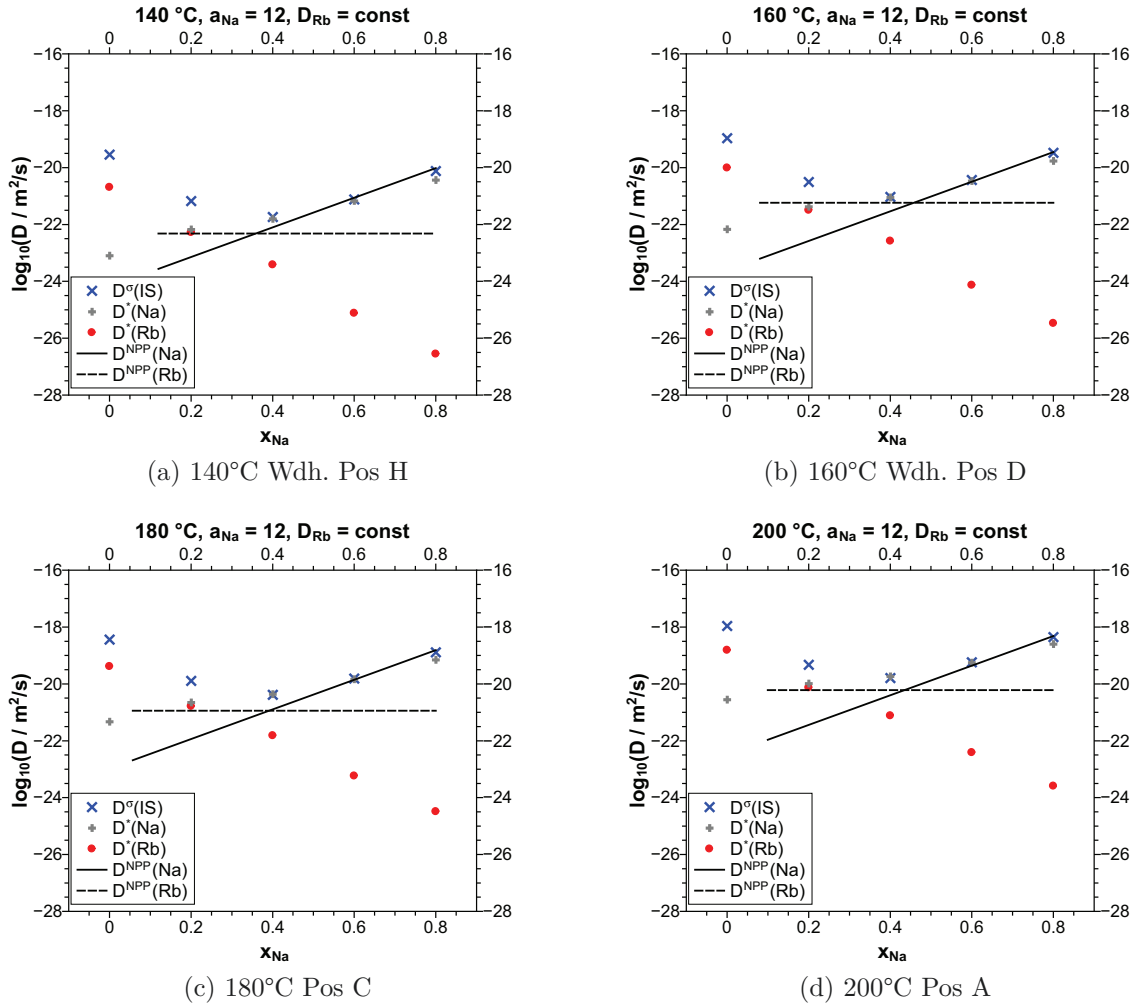


Abbildung 12.20.: Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten mit extrapolierten Literaturwerten von Impedanzspektroskopie und Tracer-Diffusion (Simulations-Parameter: $a_{\text{Na}} = 12$, $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Rb}}) = \text{const}$).

Simulationen durchgeführt, deren Konzentrationsabhängigkeiten der von D^{σ} ähneln, so werden die in Abb. 12.21 gezeigten Profile erhalten (Parameter siehe Tab. 12.11).

Für #7970 wurde die Summe von $a_{\text{Na}} + a_{\text{Rb}} = 12$ von zuvor beibehalten, während bei #7971 a_{Rb} von 4 auf 6 erhöht wurde (a_{Na} jeweils 8). Es wird jeweils die Simulation mit der niedrigsten Fehlerquadratsumme gezeigt (Schrittweite in $D_{\text{Rb},\text{prop}}$: 15%). In beiden Fällen steigt die Abweichung zwischen Modell und experimentellem Profil.

In dem ersten Fall ($a_{\text{Rb}} = 4$, #7970) gelingt es nicht die Natriumverarmung nahe der Oberfläche zu modellieren. Auch ist die Krümmung beim Wechsel von Plateau auf Diffusionsfront nicht hoch genug. Die Simulation hat ein Verhältnis $D_{\text{Rb}}/D_{\text{Na}}$, welches auf 60.3% vom vorigen Wert parallelverschoben wurde. Im zweiten Fall ($a_{\text{Rb}} = 6$) gelingt

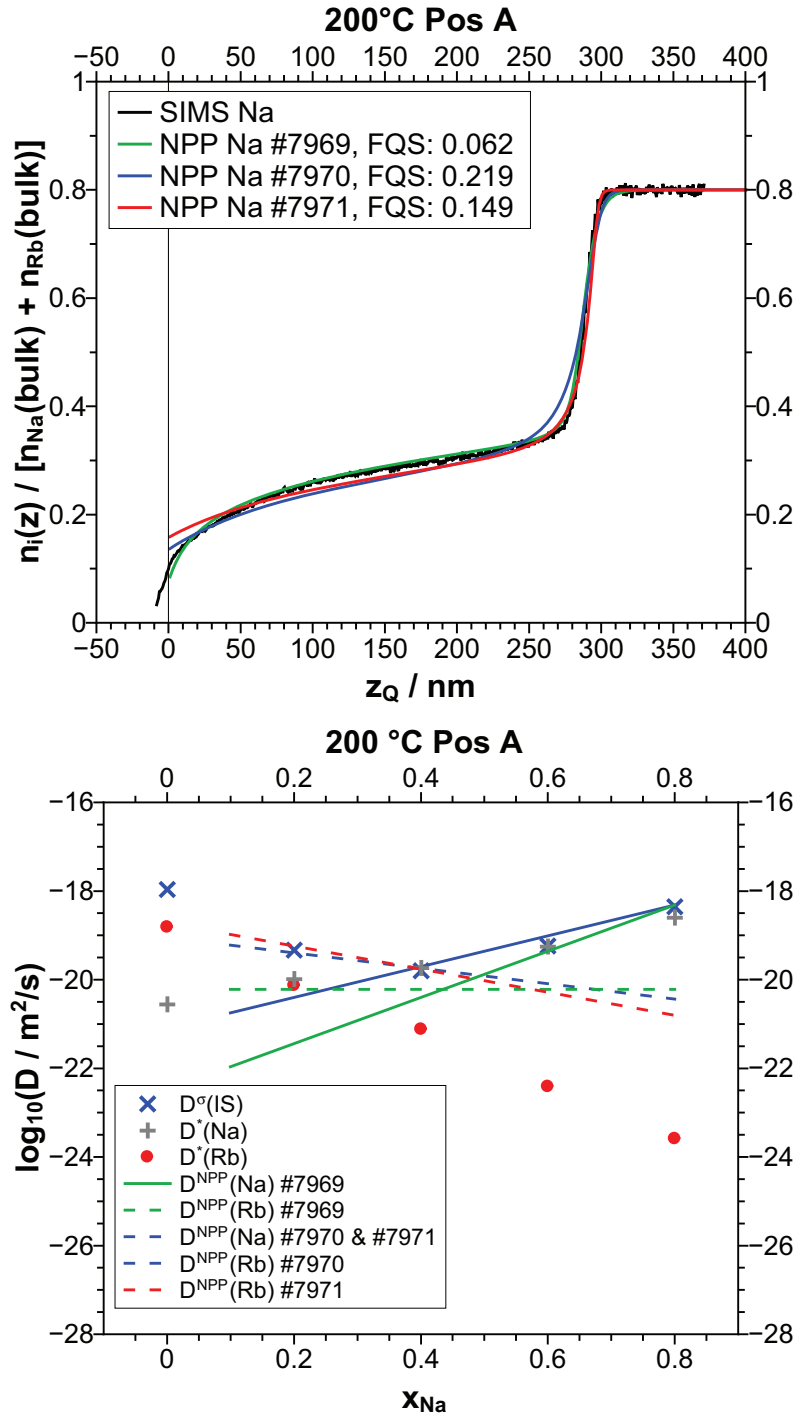


Abbildung 12.21.: Simulierte Elektrodifusionsprofile für 200 °C Pos A, wenn die Konzentrationsabhängigkeiten so geändert werden, dass sie zu den Werten für D^σ passen. Unten sind die verwendeten Diffusionskoeffizienten gezeigt. Für die blaue und die grüne Kurve ist $a_{\text{Na}} + a_{\text{Rb}} = 12$.

Tabelle 12.11.: Simulationsparameter der Profile zu 200 °C Pos A in Abb. 12.21.

Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},prop} / \text{m}^2/\text{s}$	$D_{\text{Na},prop} / \text{m}^2/\text{s}$	a_{Na}	a_{Rb}	$b_{\text{Na}} = 1 - b_{\text{Rb}}$
#7969	$6.05 \cdot 10^{-21}$	$4.83 \cdot 10^{-19}$	12	0	0.8
#7970	$3.65 \cdot 10^{-21}$	$4.83 \cdot 10^{-19}$	8	4	0.8
#7971	$1.57 \cdot 10^{-21}$	$4.83 \cdot 10^{-19}$	8	6	0.8

die Krümmung besser, jedoch kann wie zuvor die Natriumverarmung direkt an der Glasoberfläche nicht abgebildet werden. Daraus zeigt sich bereits als Indiz, dass dieses Phänomen mit a_{Na} zusammenhängen könnte.

Allgemein zeigt sich somit, dass die aus dem NPP-Modell erhaltenen Diffusionskoeffizienten eine große Ähnlichkeit zu Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten D^σ haben und sich dementsprechend deutlich von Tracer-Diffusionskoeffizienten unterscheiden - gerade in Hinblick auf a_{Rb} . Zu beachten ist, dass im Modell für Diffusion und Migration derselbe Diffusionskoeffizient angenommen wurde und damit hier der Diffusionsanteil überschätzt wird.

Das Modell ist offenbar vergleichsweise unsensibel auf die absoluten Konzentrationsabhängigkeiten a_{Na} und a_{Rb} . In Abschnitt 13.1.1 soll daher näher darauf eingegangen werden, inwieweit das NPP-Modell auf die hier für 200 °C gezeigte Änderung von $D_{\text{Rb}}/D_{\text{Na}}$ und $a_{\text{Na}} + a_{\text{Rb}}$ reagiert. Dort wird unter anderem geprüft, ob a_{Na} gesenkt werden kann, wenn dafür a_{Rb} erhöht wird: Dies entspricht z.B. einer Simulationsreihe, bei der das Verhältnis zwischen D_{Rb} und D_{Na} für alle x_{Na} konstant gehalten wird, während beide Diffusionskoeffizienten erhöht werden.

Prinzipiell ließe sich die Übereinstimmung von Modell und experimentellem Profil erhöhen, indem ein zusätzlicher Freiheitsgrad (a_{Rb}) erlaubt wird. Dies soll daher als nächstes illustriert werden, bevor dann in Kapitel 13 näher auf die für die Modellierung gemachten Annahmen, ihre Qualität und die Sensitivität eingegangen wird.

12.6.5. Anpassung mit dem Ziel guter Übereinstimmung

Im vorigen Abschnitt konnte gesehen werden, dass das Modell die Profile bei 140 °C und 180 °C deutlich besser beschreiben könnte. Als zusätzlicher Freiheitsgrad wird hierzu die Konzentrationsabhängigkeit von Rubidium a_{Rb} freigegeben, wodurch auch die damit gekoppelte Größe b_{Rb} variabel wird. Anstelle von $D_{\text{Rb},min}$ tritt $D_{\text{Rb},prop}$, d.h. es gibt für keines der beiden Ionen einen Minstdiffusionskoeffizienten. Der Wert $a_{\text{Na}} = 12$ wird zunächst beibehalten.

Um bei 140 °C die Natriumionen im Plateau am Bewegen zu hindern, muss bei niedrigen $x_{\text{Na}} \approx x_{\text{Plateau}}$ entweder D_{Rb} stark ansteigen oder D_{Na} stark absinken. Erste-

res lässt sich erreichen, indem D_{Rb} sehr stark konzentrationsabhängig gewählt wird ($a_{\text{Rb}} = 100$), sodass D_{Rb} für niedrige Konzentrationen sehr hoch und für Konzentrationen über x_{Plateau} ($b_{\text{Rb}} = 0.83$) einen Minimalwert $D_{\text{Rb},\text{min}}$ aufweist. Physikalisch sinnvoller wäre es jedoch, wenn davon ausgegangen wird, dass ein Teil der Natriumionen sehr immobil ist. Hierzu muss die Definition für D_{Na} verändert werden, um dieses Verhalten zu modellieren:

$$D_i(x_i) = D_{i,\text{min}} + D_{i,\text{prop}} \exp(a_i(x_i - b_i)) \cdot [G_{\text{low}} + (G_{\text{high}} - G_{\text{low}}) \cdot F(x_i)] \quad (12.7)$$

$$F(x_i) = 1/(1 + \exp(-G_{\text{power}}(x_i - x_{\text{low}}))) \quad (12.8)$$

Die sigmoidale Fensterfunktion $F(x_i)$ erlaubt es, den konzentrationsabhängigen Teil auf G_{low} abzuschwächen oder mit $G_{\text{high}} = 100\%$ unverändert durchzulassen. Die Funktion $F(x_i)$ ist 1 für $x_i \gg x_{\text{low}}$ und wird für $x_i \ll x_{\text{low}}$ hingegen $\exp(+G_{\text{power}}(x_i - x_{\text{low}})) \ll G_{\text{low}}$. Wie schnell zwischen G_{low} und G_{high} geschaltet wird, wird durch den Exponenten G_{power} bestimmt (z.B. 1000). Falls wie im Folgenden $G_{\text{low}} = 0$ gewählt wird, wechselt an der Konzentration $x_i = x_{\text{low}}$ die Konzentrationsabhängigkeit einfach von a_i auf G_{power} . Mit einer analogen Funktion zu Gl. (12.8) mit positivem Exponenten lässt sich das Schaltverhalten umkehren (d.h. G_{low} für hohe x_i), sodass sich durch Multiplikation beider Fenster eine Rechteckfunktion erzeugen lässt.

In Abb. 12.22 und 12.23 sind die modellierten Elektrodifusionsprofile gezeigt und in Abb. 12.24 und Tab. 12.12 die verwendeten Parameter. Die zusätzliche Konzentrationsabhängigkeit von Rubidium erlaubt es nun auch das 180 °C Profil mit guter Übereinstimmung zu berechnen. Bei 160 °C verbessert sich die berechnete Kurve nur minimal und für 200 °C wurde aufgrund der bereits sehr guten Übereinstimmung keine weitere Optimierung durchgeführt. Für das 140 °C Profil gelingt mit $a_{\text{Na}} = 7$ (#7978) eine sehr gute Anpassung, während bei $a_{\text{Na}} = 12$ (#7979) die Krümmung bei hohen Natriumkonzentrationen nicht hoch genug ist.

Auffällig ist, dass für sämtliche Simulationen a_{Rb} negative Werte (-1 bis -5) annimmt, d.h. die Rb^+ -Ionen langsamer werden, je mehr von ihnen vorliegen bzw. je stärker das Glas modifiziert wurde (vgl. Abb. 12.24). Die Konzentrationsabhängigkeit von Rubidium zeigt keinen eindeutigen Trend mit der Temperatur. Im Vergleich zu $a_{\text{Rb}}(\text{Tracer}) \approx +13...17$ ist die Konzentrationsabhängigkeit nachwievor nur schwach ausgeprägt.

Der zusätzliche Freiheitsgrad a_{Rb} erschwert die physikalische Interpretation der Ergebnisse. Wie mit Simulation #7978 für 140 °C beobachtet wurde, kann mit $a_{\text{Na}} = 7$ (statt 12) und $a_{\text{Rb}} = 0$ (statt -5) ebenfalls eine gute Modellierung erreicht werden. Aller-

Tabelle 12.12.: Simulationsparameter der Profile in Abb. 12.22 und 12.23. Es wurden keine Minstdiffusionskoeffizienten $D_{i,min}$ verwendet. Es ist zu beachten, dass für 140 °C eine abgewandelte Definition für D_{Na} verwendet wurde (markiert mit *, siehe Gl. (12.7) mit $x_{min} = 0.22$, $G_{low} = 0$, $G_{high} = 100\%$ und $G_{power} = 100$). Für die Simulation #7977 (markiert mit °) wird zusätzlich $D_{Rb,min} = 2.01 \cdot 10^{-22} / \text{m}^2 / \text{s}$ verwendet.

Profil	Sim.-Nr.	Ion	$D_{i,prop} / \text{m}^2 / \text{s}$	a_i	b_i
140 °C Wdh. Pos H	#7979	Rb	$5.69 \cdot 10^{-22}$	-5	0.2
		Na*	$9.68 \cdot 10^{-21}$	12*	0.8
160 °C Wdh. Pos D	#7972	Rb	$6.15 \cdot 10^{-22}$	-1.2	0.54
		Na	$3.52 \cdot 10^{-20}$	12	0.8
180 °C Pos C	#7973	Rb	$2.07 \cdot 10^{-21}$	-4	0.556
		Na	$1.54 \cdot 10^{-19}$	12	0.8
200 °C Pos A	#7969	Rb	$6.05 \cdot 10^{-21}$	0	-
		Na	$4.83 \cdot 10^{-19}$	12	0.8
140 °C Wdh. Pos H	#7978	Rb	$2.02 \cdot 10^{-22}$	0	0
		Na*	$9.40 \cdot 10^{-21}$	7	0.8
	#7977	Rb°	$7.36 \cdot 10^{-21}$	100	0.83
		Na	$9.37 \cdot 10^{-21}$	7	0.8

dings ist dann $D_{Na}(140\text{ °C}) > D_{Na}(160\text{ °C})$ für Konzentrationen unterhalb $x_{Na} < 0.54$. Ähnliches gilt auch für eine Modellierung von 180 °C mit einem Wert $a_{Na} \approx 7.5$. Es fällt auf, dass sich bei diesen alternativen Parametern die Summe $a_{Na} + a_{Rb}$ beim Wechsel von a_{Na} von 12 auf 7 nahezu nicht ändert. Dementsprechend ändert sich die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizientenverhältnisses D_{Na}/D_{Rb} nicht - ein Umstand, dessen Bedeutung in Abschnitt 13.1.1 näher untersucht wird. Das D_{Na}/D_{Rb} -Verhältnis ist auch die Gemeinsamkeit der beiden 140 °C Simulationen #7977 und #7978, bei denen einmal Rb^+ schneller und einmal Na^+ langsamer gemacht worden ist, um das Konzentrationsplateau zu modellieren.

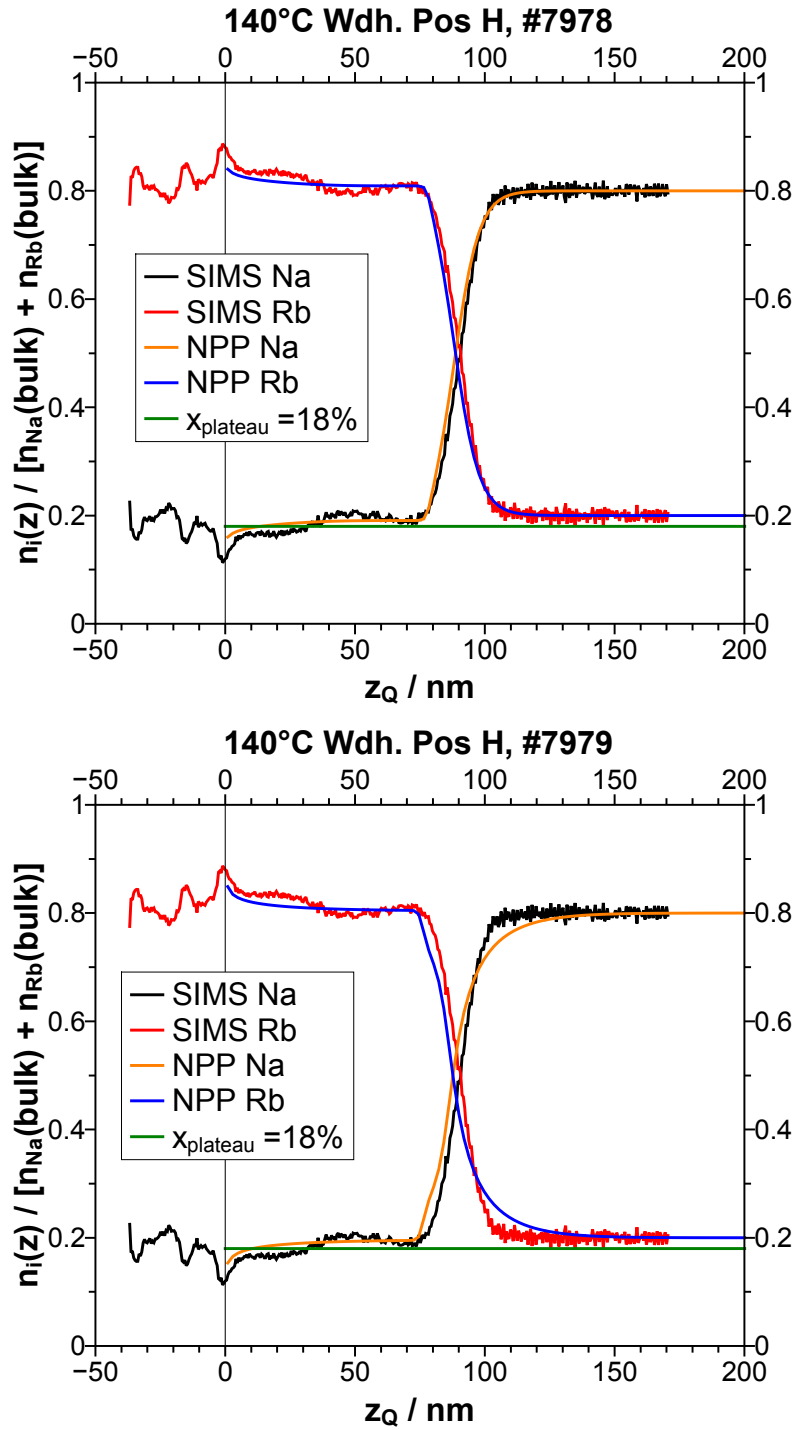


Abbildung 12.22.: Gemessenes und simuliertes Elektrodifusionsprofil für Rb@16Na04Rb80B bei 140 °C Wdh. Pos. H. Im oberen Fall ist für Konzentrationen über $x_{\min} = 0.22$ $a_{\text{Na}} = 7$, im unteren 12. Simulations-Parameter: $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Rb}})$ und a_{Rb} variabel, a_{Na} wurde zweistufig definiert (vgl. Gl. (12.7)).

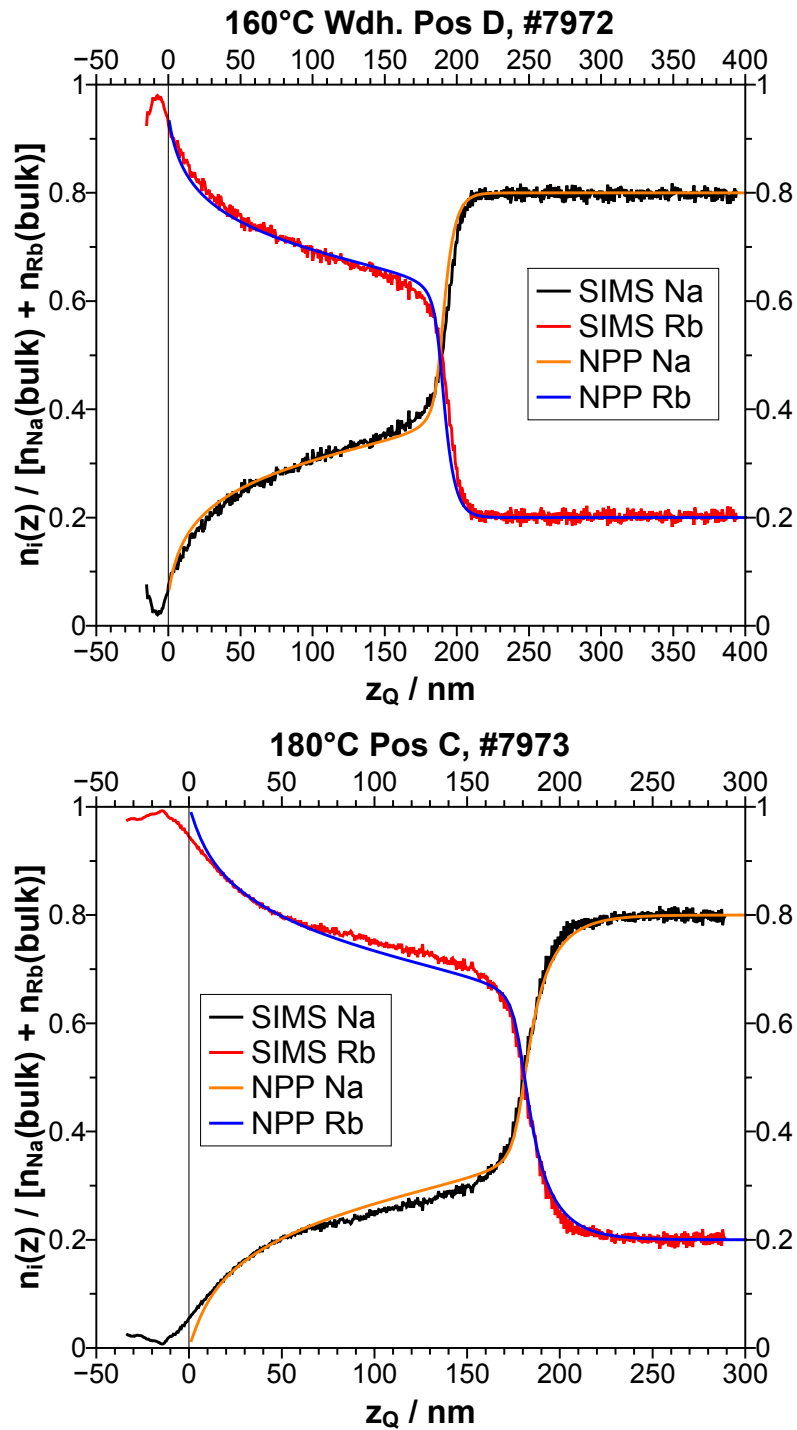


Abbildung 12.23.: Gemessenes und simuliertes Elektrodifusionsprofil für Rb@16Na04Rb80B bei 160 °C Wdh. Pos. D (oben, Simulation #7972) und 180 °C Pos. C (unten, #7973). Simulations-Parameter: $a_{\text{Na}} = 12$, $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Rb}})$ und a_{Rb} variabel. Die Simulationsparameter für 200 °C wurden gegenüber Abb. 12.16 nicht verändert.

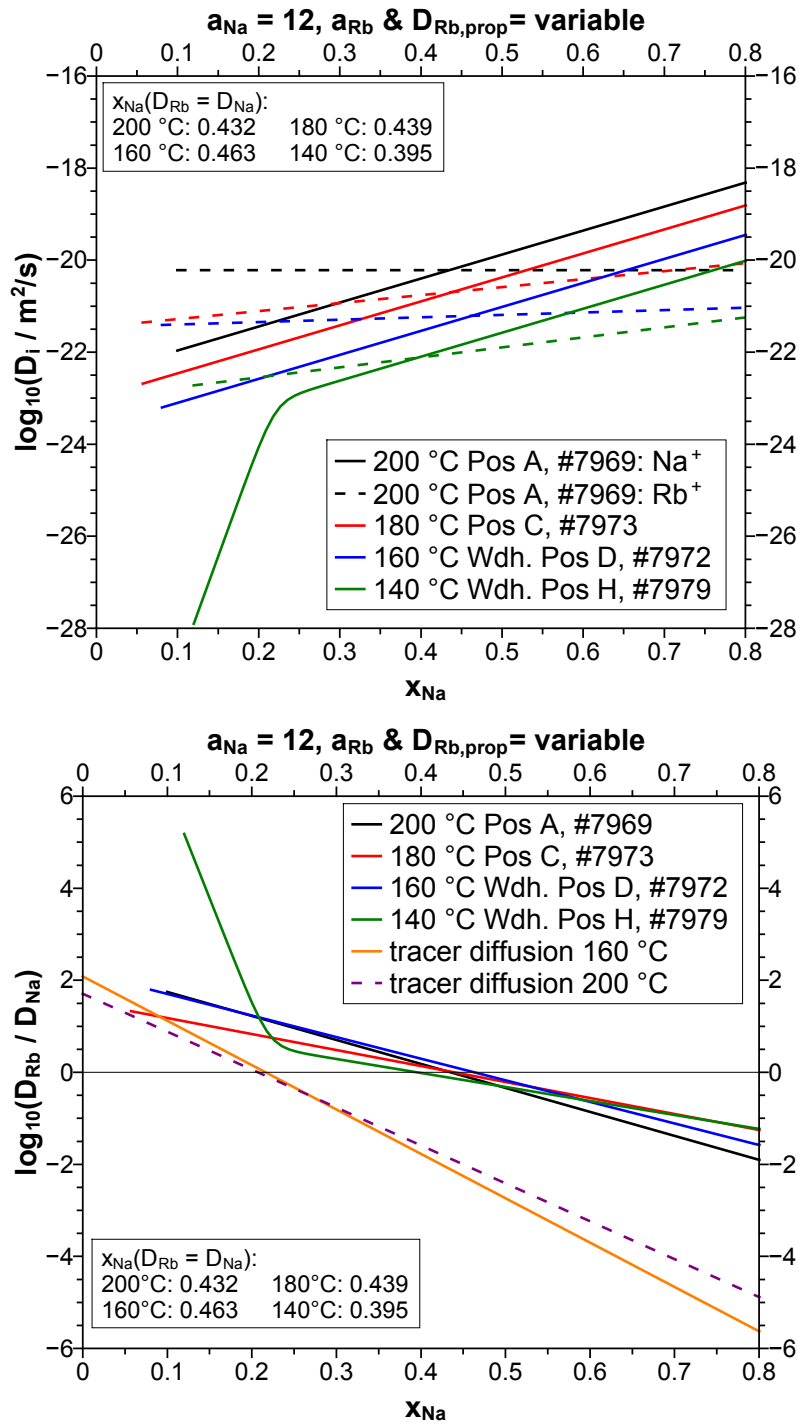


Abbildung 12.24.: Verwendete Diffusionskoeffizienten für Abb. 12.22 und 12.23 - durchgezogene Linie: Na^+ , gestrichelt: Rb^+ . Nur der in den SIMS-Profilen auftretende Konzentrationsbereich ist gezeigt.

13. Sensitivität der NPP-Methode

Da die Erzeugung von BIIT-Elektrodiffusionsprofilen und deren Analyse mittels NPP-Theorie als Methode noch sehr jung ist, ist die Frage, worauf genau die Analyse empfindlich ist noch nicht diskutiert worden. Ist es möglich, dass der eine Diffusionskoeffizient deshalb als konzentrationsunabhängig angenommen werden kann, da dessen Abhängigkeit mit der des anderen Ions verrechnet wird? Wird möglicherweise nur das Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten zueinander erhalten? Wie kritisch wirkt es sich aus, dass angenommen wird, dass Migration und Diffusion denselben Diffusionskoeffizienten aufweisen? Und in welchem Ausmaß wirkt sich der Freiraum bei der Normierung des ToF-SIMS Profils auf die erhaltenen Diffusionskoeffizienten aus? Diese Fragen sollen im Folgenden kurz diskutiert werden, um dem Leser die Möglichkeiten und Grenzen der Analyse zu vermitteln.

13.1. Empfindlichkeit auf Änderung der Simulationsparameter

13.1.1. Konstantes Verhältnis $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$ bzw. Rotation um Schnittpunkt

Als erstes soll die Frage des konstanten Rubidium-Diffusionskoeffizienten betrachtet werden. Hierzu wurde ein Satz an Simulationen durchgeführt, bei welchen das Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten bei allen Konzentrationen gleich bleibt. Konzeptionell wird dies erreicht, indem in der Auftragung von $\log_{10}[D_i(x_{\text{Na}})]$ um den Schnittpunkt der beiden Diffusionskoeffizienten rotiert wird. Hierzu werden die Konzentrationsabhängigkeiten so geändert, dass die Summe $a_{\text{Na}} + a_{\text{Rb}}$ konstant bleibt. Anschließend werden beide Diffusionskoeffizienten $D_{i,\text{prop}}$ zusammen so hochskaliert, dass $D_{\text{Na}}(80\%)$ einen fest vorgegebenen Wert besitzt und damit die verdrängte Ladung näherungsweise konstant bleibt. Mathematisch ist diese Vorgehensweise äquivalent damit, $b_{\text{Na}} = 0.8$ und $b_{\text{Rb}} = 0.2$ als Stützpunkte der Funktionen zu benutzen und bloß die Konzentrationsabhängigkeiten zu ändern.

Die verwendeten Parameter sind in Tab. A.8 (Anhang S. 371) aufgelistet und in Abb. 13.1 zusammen mit den resultierenden Profilen gezeigt. Es lässt sich beobachten, dass nicht nur das gleichbleibende Verhältnis der Diffusionskoeffizienten eine Rolle spielt, sondern zusätzlich auch ihr Absolutwert: Je höher die absoluten Diffusionskoeffizienten-

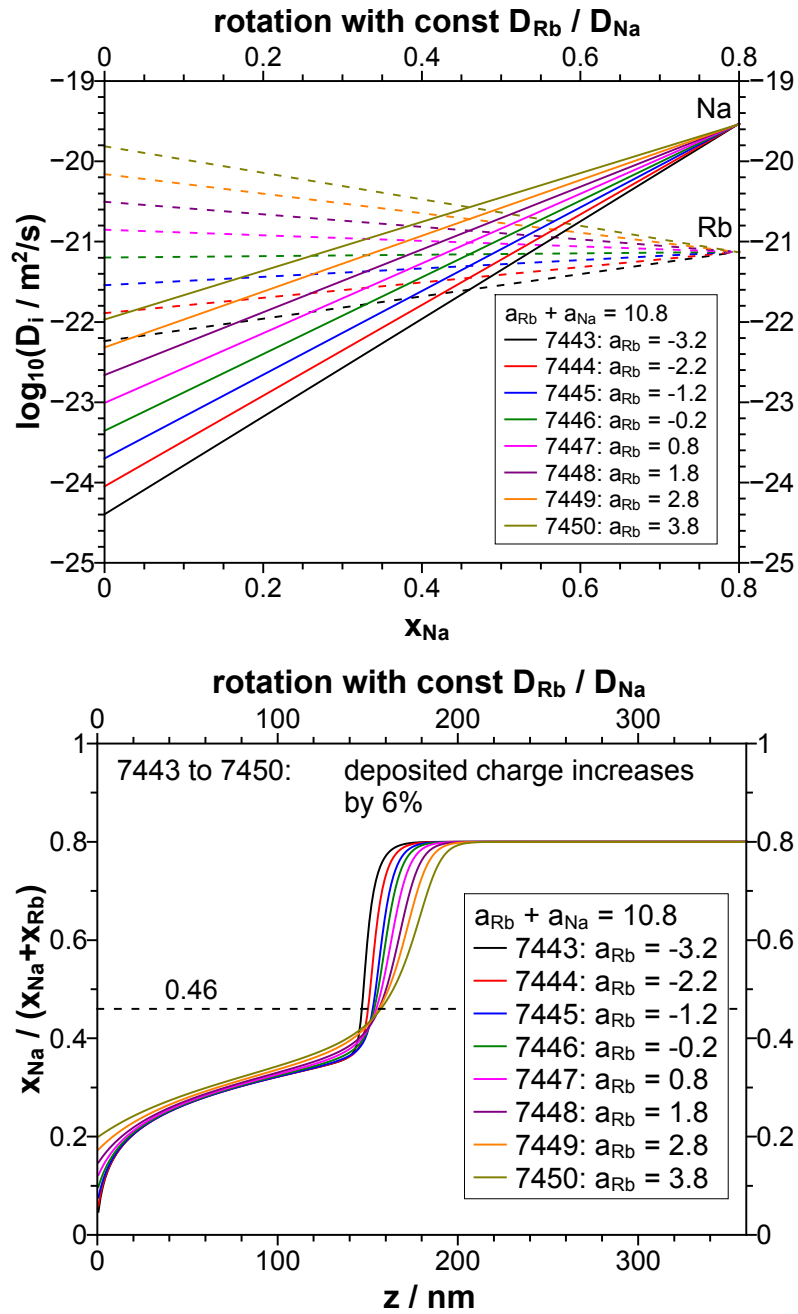


Abbildung 13.1.: Diffusionskoeffizienten mit einem konstanten Verhältnis $D_{\text{Rb}}/D_{\text{Na}}$ (oben) und daraus resultierende Tiefenprofile (unten). Der Schnittpunkt beider Diffusionskoeffizienten liegt bei $x_{\text{Na}} = 0.46$. Die verwendeten Parameter basieren auf 160 °C Wdh.

en sind, desto flacher wird die Profilfront, umso höher steigt das Plateau und desto schwächer ausgeprägt ist die Verarmung an Natrium direkt an der Oberfläche. Zugleich bleibt die Steigung im Plateaubereich nahezu gleich. Umgekehrt lässt sich somit sagen, dass bei einem Anpassen der Simulation an das experimentelle Profil nicht nur das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten erhalten wird, sondern auch Informationen über ihre absolute Höhe, sofern die Bombardementparameter (Repellerspannung, Zeit, Glasdicke, homogener Beschuss) bekannt sind. Die Empfindlichkeit für die Absolutwerte ist allerdings schwach.

Um diese Abhängigkeit vom Absolutwert zu verstehen, ist es nötig, sich an die Nernst-Planck-Gleichung zu erinnern:

$$J_\nu(z) = -D_\nu \left(\frac{dn_\nu(z)}{dz} + n_\nu(z) \frac{q}{k_B T} \frac{d\varphi(z)}{dz} \right) \quad (6.14)$$

Falls nur die Migration der Teilchen betrachtet wird, d.h. der Konzentrationsgradient ∇n vernachlässigbar ist, so ergibt sich das Verhältnis der beiden Teilchenflüsse zu

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{D_1(z) \cdot n_1(z)}{D_2(z) \cdot n_2(z)} \quad (13.1)$$

Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ist also ein Anhaltspunkt dafür, welches der Ionen sich bei einem gegebenen Konzentrationsverhältnis n_1/n_2 bevorzugt bewegt. Die Poisson-Gleichung bewirkt gleichzeitig, dass der Gesamtfluss $J_{tot}(z) = J_1(z) + J_2(z)$ überall nahezu gleich ist, da ein großer Ladungsüberschuss ein großes Potentialgefälle zur Folge hätte.

Es ist aber gerade diese bevorzugte Bewegung, welche bestimmt, in wie weit das gegebene Konzentrationsverhältnis später im Profil zu sehen sein wird oder nicht: Wenn 1 das Bombardierion (z.B. Rb^+) ist, so hat ein niedriges Verhältnis zur Folge, dass sich bevorzugt Ion 2 (z.B. Na^+) bewegt. Das Resultat ist beispielsweise eine steile Profilfront. Umgekehrt hat ein hohes Verhältnis zur Folge, dass sich Na^+ vermindert bewegt und dadurch ein Plateau entsteht, sobald x_{Na} Werte unterhalb des Schnittpunkts von 0.462 aufweist.

Eine steile Profilfront bedeutet zeitgleich allerdings einen hohen Konzentrationsgradienten ∇n , sodass der Diffusionsanteil am Teilchenfluss nicht mehr vernachlässigt werden kann. Durch Diffusion wird das entstandene Konzentrationsprofil wieder abgebaut, d.h. die steile Profilfront wird flacher. Obwohl das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten gleich ist, bedeuten höhere Absolutwerte, dass die Diffusion gegenüber dem potentialgetriebenen Transport bevorzugt wird: Die Verarmungszone wird relativ zum Volumen

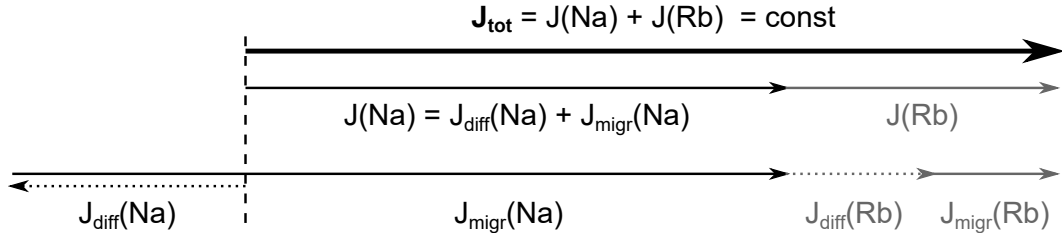


Abbildung 13.2.: Schematische Darstellung der Teilchenflüsse nach Nernst-Planck-Gleichung im Bereich der Profilfront, aufgetrennt nach Ionen sowie Migration J_{migr} und Diffusion J_{diff} . Es wird $D_{Na} > D_{Rb}$ angenommen, sodass sich $|J_{diff}(Na)| > |J_{diff}(Rb)|$ ergibt.

leitfähiger, sodass der Potentialabfall über den betrachteten Bereich des Tiefenprofils geringer wird (vgl. Spannungsteiler) und damit der zweite Summand in der Nernst-Planck-Gleichung sinkt. Dies wird in Abb. 13.3 an einem Beispiel gezeigt. Unter anderem kann beobachtet werden, dass das Feld in der Verarmungszone um einen Faktor 30 bis 200 höher sein kann als das Feld im Glasvolumen ($\approx U_{rep}/d_{glass}$). 5 nm rechts vom Wendepunkt der Profilfront bei ca. 150 nm (#7443) wird der durch Migration erzeugte Natriumionenfluss durch die entgegenwirkende Diffusion auf 35 % abgeschwächt ($|J_{diff}(Na)| / J_{migr}(Na) = 0.65$).

In den Bereichen, in denen ein hoher Konzentrationsgradient vorliegt, wird somit die Migration von Natrium als Nativion behindert, während Rubidium als Bombardierion eine zusätzliche Triebkraft verspürt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 13.2 schematisch dargestellt. Demnach enthalten flache Bereiche des Profils wie das Plateau im Wesentlichen nur Informationen über das Verhältnis D_{Rb}/D_{Na} (Gl. (13.1)). In steileren Bereichen nimmt der Summand J_{Diff} ausreichend große Werte an, sodass auch Informationen über die Absolutwerte enthalten werden könnten. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass hier im Modell bisher immernoch angenommen wird, dass Diffusion und Migration denselben Diffusionskoeffizienten aufweisen ($H_R = 1$). Eine Trennung der beiden soll in Abschnitt 13.2 genauer betrachtet werden.

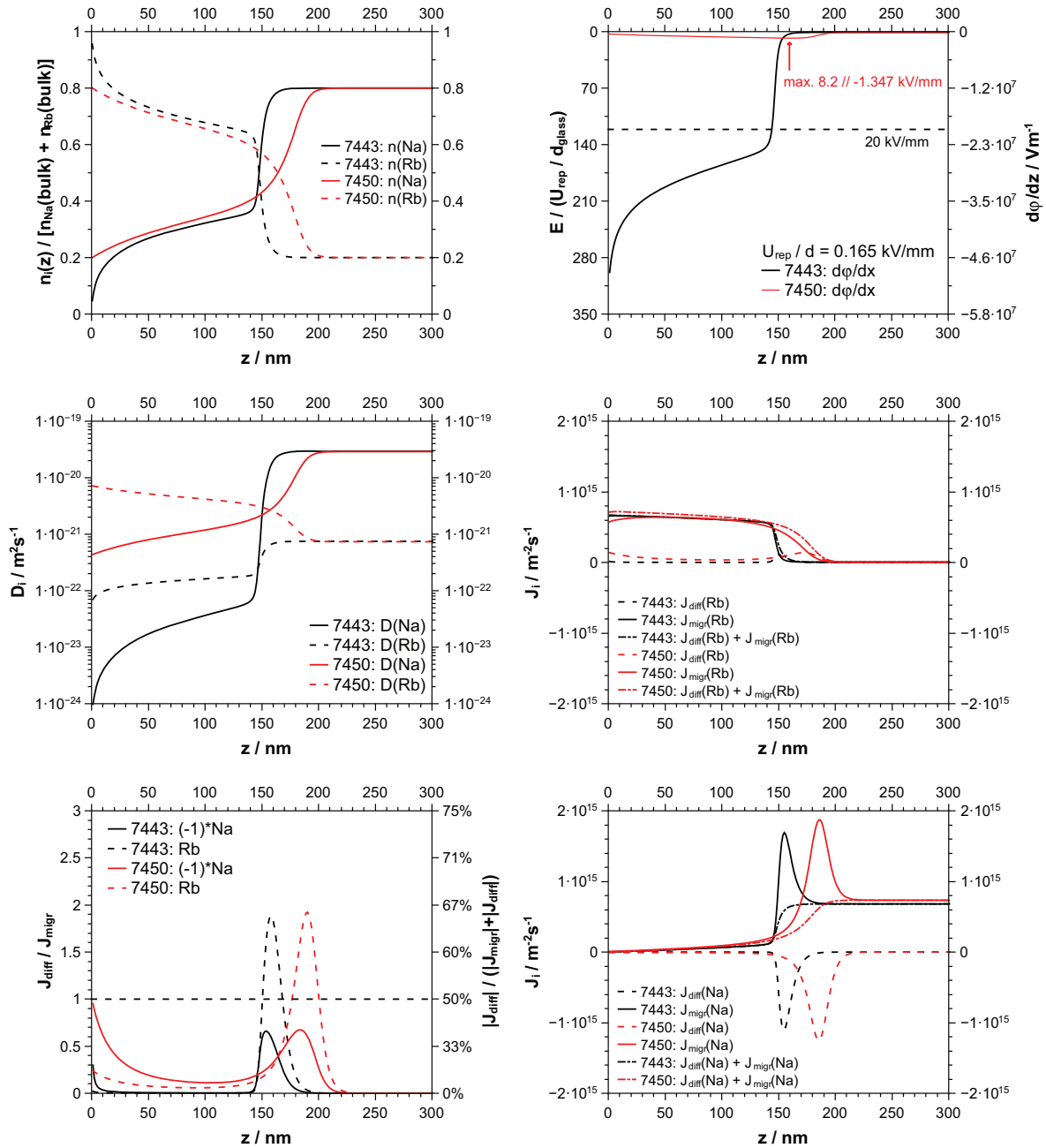


Abbildung 13.3.: Steigen die absoluten D_i (Bild c, rot), so steigt der Anteil des diffusiven Stofftransports (Bild e), da das Feld in der Verarmungszone sinkt (Bild b). Die Profilfront wird daher flacher (Bild a). An der Front bei 155 nm (Bild f) wird der migrationsgetriebene Na^+ -Fluss durch die entgegengesetzte Diffusion auf 35% abgeschwächt ($\frac{|J_{\text{diff}}(\text{Na})|}{J_{\text{migr}}(\text{Na})} = 0.65$, Bild e).

- a) Tiefenprofil
- c) Diffusionskoeffizienten
- e) Diffusionsanteil

- b) Elektrisches Feld
- d) Beiträge zum Rb^+ -Fluss
- f) Beiträge zum Na^+ -Fluss

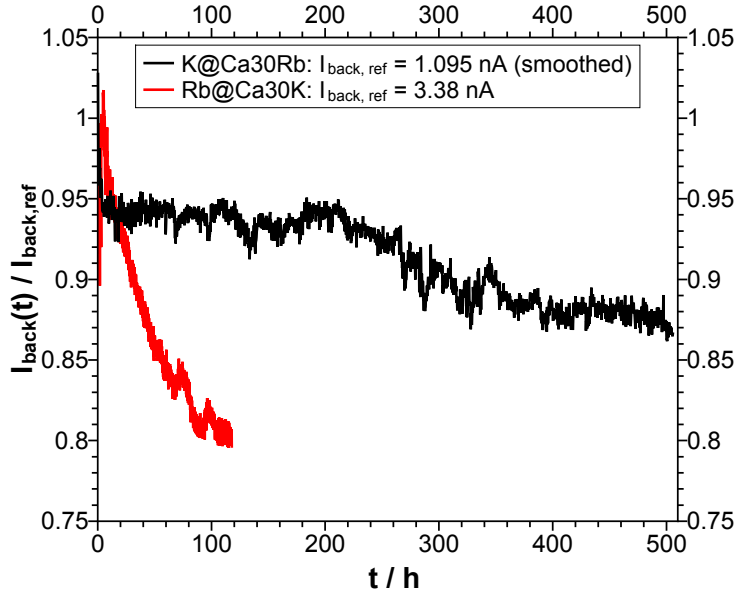


Abbildung 13.4.: Experimenteller Rückseitenstrom des Rb@Ca30K (rot) vs K@Ca30Rb Kreuzexperiments (schwarz, bewegter Mittelwert mit 20 Punkten) - vgl. auch Abb. 11.2. Im ersten Fall wurde das immobilere Rubidium eingetragen, sodass die Leitfähigkeit der Verarmungszone sinkt und somit der Gesamtwiderstand steigt und der Rückseitenstrom abfällt. Bei Kalium als Bombardierion trat der Effekt schwächer auf.

Wenn die Verarmungszone gegenüber dem Volumen isolierend wirkt, sollte sich dies auch experimentell im Rückseitenstrom äußern: Ein starker Abfall des Rückseitenstroms mit der Zeit kann unter anderem durch einen steigenden Widerstand erklärt werden. Falls die Diffusionskoeffizienten in der Verarmungszone höher als im Volumen oder zumindest ähnlich sind, ist die Zone hingegen sehr leitfähig und es sollte nicht zu einem Abfallen des Rückseitenstroms kommen. Dementsprechend ist im Kreuzbombardement K@Ca30-Rb zu sehen, dass der Rückseitenstrom nahezu konstant ist, während er bei Rb@Ca30-K deutlich sinkt (siehe Abb. 13.4).

Hier und im Falle der Boratgläser fällt auf, dass die Zeitabhängigkeit des Rückseitenstroms in Experiment und der Simulation sich mitunter deutlich unterscheidet: Während für das Kreuzbombardement der Rückseitenstrom um ca. 10% bzw. 20% fällt, ändert er sich in der Modellierung nur im Subpromille-Bereich. Bei den Simulationen der Boratgläsern mit möglichst guter Übereinstimmung gibt es für 180 °C (Exp. Abfall 2%, Sim. 4%) und 200 °C (Exp. 4%, Sim. 4%) eine gute Übereinstimmung. Bei 140 °C Wdh. (Exp. 11%, Sim. 0.7%) und 160 °C Wdh. (Exp. 26%, Sim. 4%) hingegen ist die Übereinstimmung schlecht (vgl. Anhang Abb. A.21 auf der Seite 370).

Es gilt zu berücksichtigen, dass der Rückseitenstrom nicht nur durch eine Widerstandserhöhung sinken kann, sondern auch dadurch, dass der Spannungsoffset steigt. Es wird daher empfohlen, zukünftig sowohl vor als auch nach einem Langzeitbombardement eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufzunehmen, um zukünftig über die Widerstandsänderung auch die Änderung des Rückseitenstroms modellieren zu können. Ein Teil der Widerstandsänderung könnte prinzipiell auch auf Rückseite des Glases entfallen oder auf eine möglicherweise auf dem Glas abgeschiedene (Oxid)Schicht. Bisher gehört die Strom-Zeit-Charakteristik in der Regel bei einer NPP-Analyse nicht zu den quantitativ berücksichtigten experimentellen Beobachtungen.

Wie in Abb. 13.1 zu sehen war, trat mit steigenden Diffusionskoeffizienten auch keine Verarmung von Natrium direkt an der Oberfläche mehr auf. Diese Verarmung enthält somit effektiv Informationen über a_{Na} . Bei allen Temperaturen außer 140 °C war diese Verarmung deutlich ausgeprägt ($a_{\text{Na}} = 12$), während sie bei 140 °C nicht beobachtet wurde und dadurch a_{Na} niedrigere Werte haben muss (z.B. $a_{\text{Na}} = 7$), sofern das gemessene Tiefenprofil ernst genommen wird.

Zu beachten ist, dass eine Verarmung je nach Ausdehnung auch dann bei ToF-SIMS-Messungen experimentell zu beobachten wäre, wenn eine steile Flanke durch Oberflächenrauigkeit verschmiert wurde. Dies entspräche einer Rotation im Uhrzeigersinn (d.h. zu hohen absoluten Diffusionskoeffizienten), sodass zu niedrige Werte für a_{Na} erhalten werden würden.

13.1.2. Parallelverschiebung von D_{Rb} / D_{Na}

Soeben konnte gesehen werden, dass ein konstantes Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten relativ ähnliche Tiefenprofile erzeugt. Zum Vergleich dazu soll nun illustriert werden, wie sich eine Änderung des Verhältnisses auswirkt. Zunächst soll über $D_{\text{prop,Rb}}$ bloß der Absolutwert von $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$ verändert werden, ohne dass die Konzentrationsabhängigkeit geändert wird. Anschließend soll der Einfluss von a_{Rb} und a_{Na} betrachtet werden. Die verwendeten Diffusionskoeffizienten und Verhältnisse sind im Anhang zu finden (Abb. A.22 bzw. Tab. A.10 auf Seite 373).

Wie in Abb. 13.5 gesehen werden kann, wird die Profilfront umso flacher, je höher D_{Rb} und somit das Verhältnis $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$ ist. Das Verarmungsplateau von Natrium liegt bei höheren Natriumkonzentrationen, da Rubidium gegenüber Natrium mobiler geworden ist. Die Profilform bleibt trotz Änderung von D_{Rb} weitestgehend unverändert: Sowohl die zusätzliche Natriumverarmung nahe der Oberfläche als auch die Steigung im Plateau bleiben nahezu unverändert.

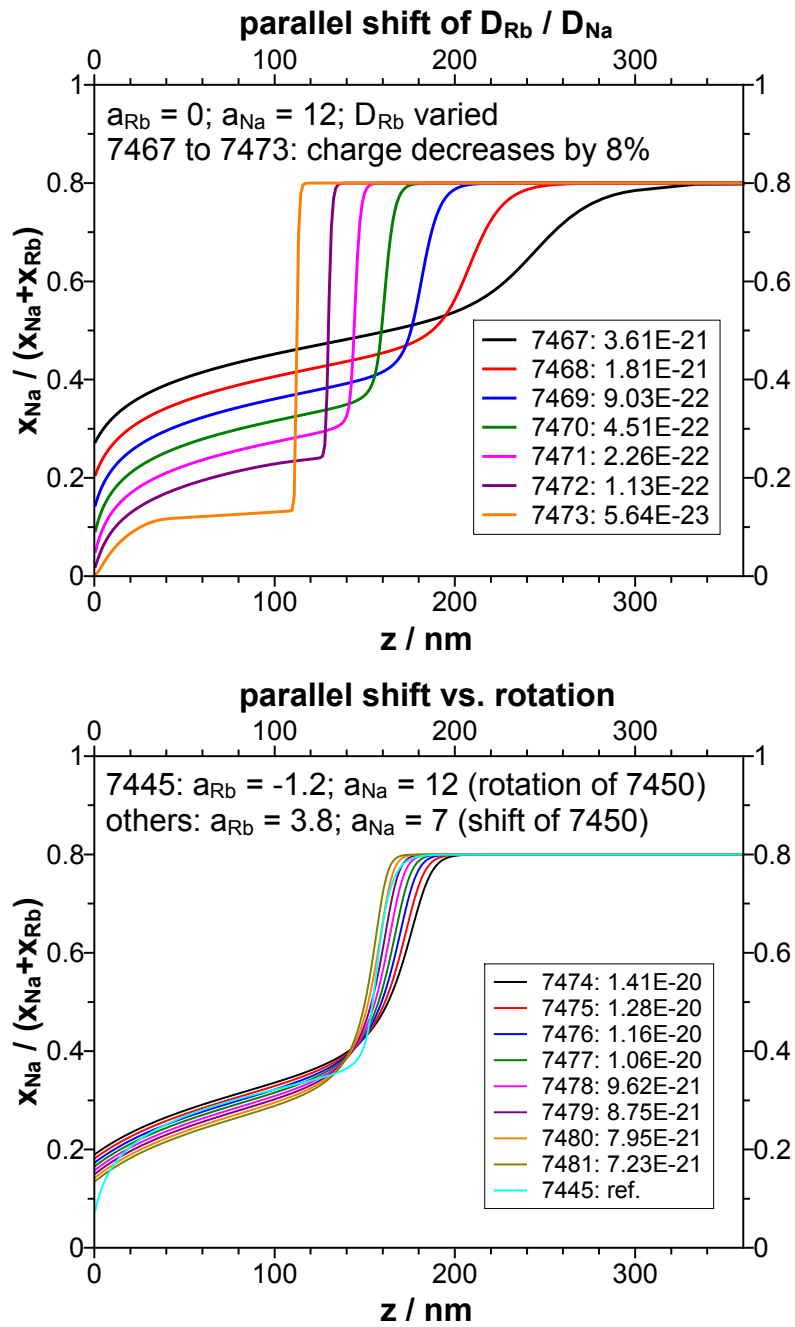


Abbildung 13.5.: Tiefenprofile, die durch Parallelverschiebung von D_{Rb}/D_{Na} entstehen. Im unteren Fall wird versucht, eine durchgeführte Rotation (gestrichelte Linie #7445) durch Änderung von D_{Rb} auszugleichen. Im obigen Bild wurde D_{Rb} je um einen Faktor 2 geändert, im unteren in 10% Schritten.

Dementsprechend illustriert Abb. 13.5 auch, dass es nicht möglich ist, eine durchgeführte Rotation (siehe voriger Abschnitt) durch Variation von D_{Rb} auszugleichen: Ist durch höhere absolute Diffusionskoeffizienten die zusätzliche Natriumverarmung verschwunden (Simulation #7450 im Vergleich zu #7445 in Abb. 13.1), so kann ein daraufhin folgendes Ändern von D_{Rb} diese nicht zurückbringen. Für das Auftreten dieser Besonderheit im Profil ist also sowohl ein bestimmtes relatives Verhältnis der Koeffizienten zueinander nötig als auch die korrekten Absolutwerte.

13.1.3. Änderung der Konzentrationsabhängigkeit a_{Rb} bzw. a_{Na}

In Abb. 13.7 und 13.6 ist gezeigt, was geschieht, wenn die Konzentrationsabhängigkeiten a_{Rb} bzw. a_{Na} der beiden Ionen verändert werden (verwendete Parameter siehe Abb. A.23 bzw. Tab. A.23 auf Anhangseite 374). Hierbei wurde das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei der Konzentration $x_{\text{Na}} = 65.3\%$ konstant gehalten.

Interessanterweise zeigt sich, dass in diesem Falle eine starke Änderung von a_{Rb} die (maximale) Steigung der Profilfront nur noch im Bereich von 40% verändert. Die Profilform bleibt näherungsweise gleich. Wenn a_{Rb} sinkt bzw. negativer wird, so sinkt die Mobilität von Rb bei niedrigen x_{Na} . Dementsprechend sinkt der Konzentrationswert, an dem das Plateau auftritt. Zugleich wird die Verarmungszone isolierender, sodass die Migration gegenüber der Diffusion bevorzugt wird und dadurch eine zusätzliche Natriumverarmung an der Glasoberfläche aufrecht erhalten werden kann.

Im Vergleich hierzu ändert sich die Profilform deutlich, wenn a_{Na} variiert wird: Bei einer niedrigen Konzentrationsabhängigkeit von Natrium verschwinden das Verarmungsplateau vollständig. Da hierbei gleichzeitig auch die absoluten Diffusionskoeffizienten steigen, nimmt die Diffusionskontrolle zu und die Profilfront wird flacher.

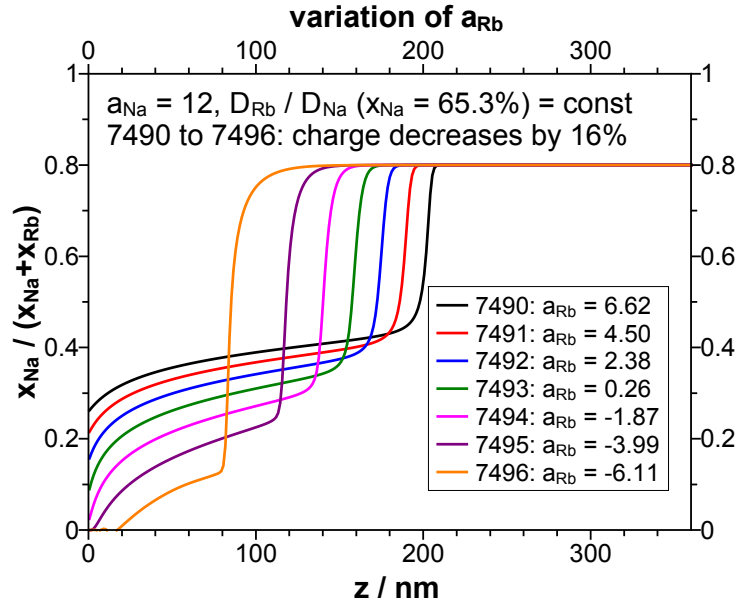


Abbildung 13.6.: Variation von a_{Rb} mit konstantem Verhältnis D_{Rb}/D_{Na} bei $x_{Na} = 65.3\%$. Es ist zu beobachten, dass die maximale Steigung der Profilfront nahezu konstant bleibt.

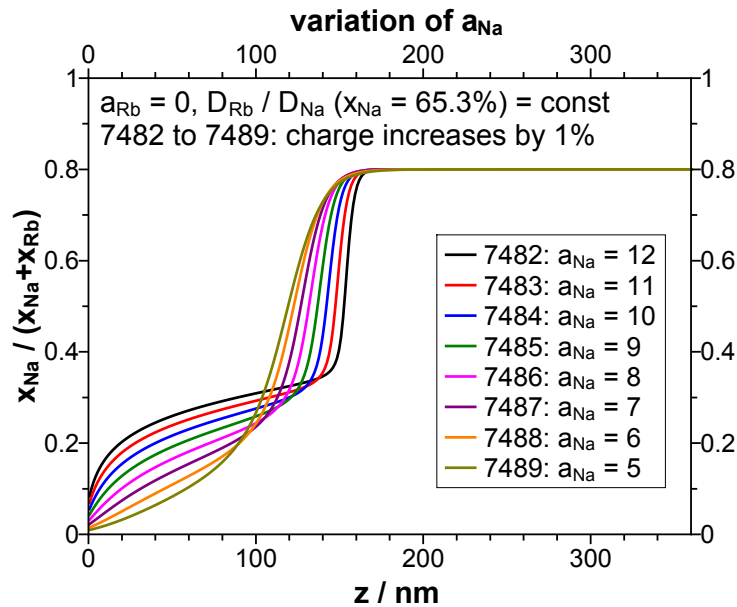


Abbildung 13.7.: Variation von a_{Na} mit konstantem Verhältnis D_{Rb}/D_{Na} bei $x_{Na} = 65.3\%$.

13.2. Getrennte Koeffizienten für Diffusion und Migration

Im Abschnitt 13.1.1 konnte gesehen werden, dass der Stofftransport durch Diffusion nicht pauschal vernachlässigt werden darf. Sind die Diffusionskoeffizienten in der Verarmungszone weniger als 1 bis 2 Größenordnungen von denen im Volumen entfernt, dann ist die Leitfähigkeit der Verarmungszone vergleichsweise hoch. Dementsprechend befindet sich der Beitrag des feldgetriebenen Teilchenflusses in derselben Größenordnung wie der des konzentrationsgetriebenen. Dieser Umstand äußerte unter anderem in einer flachen Profilfront.

Zugleich konnte beobachtet werden, dass das Modell vergleichsweise empfindlich auf eine Änderung des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten reagiert (Abschnitt 13.1.2). Dies kann durch den hohen Migrationsanteil im Profil verstanden werden (Gl. (13.1)).

In Abschnitt 12.6.4 wurde für das Profil bei 200 °C versucht, die Konzentrationsabhängigkeiten so zu ändern, dass die NPP-Diffusionskoeffizienten eine ähnliche Abhängigkeit aufweisen wie die Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten aus der Literatur (Abb. 12.21) - d.h. es wurde eine Rotation wie in Abschnitt 13.1.1 durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Übereinstimmung mit dem experimentellen Profil trotz Rotation noch vergleichsweise gut ist. Im Wesentlichen wurde die Profilfront zu flach und die Verarmung an der Oberfläche verschwand. Im Rückblick lässt sich dieses Verhalten nun mit dem höheren Diffusionsanteil verstehen.

Folglich liegt an dieser Stelle nun nahe, den Diffusionsanteil zu verringern. Dies erfordert, dass - entgegen den bisher üblichen NPP-Modellierungen - für die Diffusion und die Migration getrennte Diffusionskoeffizienten definiert werden:

$$J_\nu(z) = -D_{\nu,diff}(x_\nu) \left(\frac{dn_\nu(z)}{dz} \right) - D_{\nu,migr}(x_\nu) \left(n_\nu(z) \frac{q}{k_B T} \frac{d\varphi(z)}{dz} \right) \quad (13.2)$$

Dies verdoppelt selbstverständlich die Zahl der Freiheitsgrade, die das Modell besitzt und verkompliziert die Analyse. Es soll daher an dieser Stelle nur beispielhaft für das Profil bei 200 °C diskutiert werden, wie sich diese Änderung auswirkt. Hierzu werden für die Migration die in Abb. 12.21 gewonnen NPP-Diffusionskoeffizienten verwendet und für die Diffusion die literaturbekannten Werte aus den Tracerdiffusions-Studien. Dies ist in Abb. 13.8 illustriert (vgl. Tab. 13.1).

Gegenüber dem klassischen Ansatz mit identischen Diffusionskoeffizienten (#7971) zeigt die Simulation mit Tracer-Diffusionskoeffizienten für die Diffusion (#7919) nur geringe Unterschiede: Die Frontsteigung hat zugenommen, während die Natriumverarmung an der Oberfläche etwas schwächer ausfällt. Im Vergleich der Parameter ist der

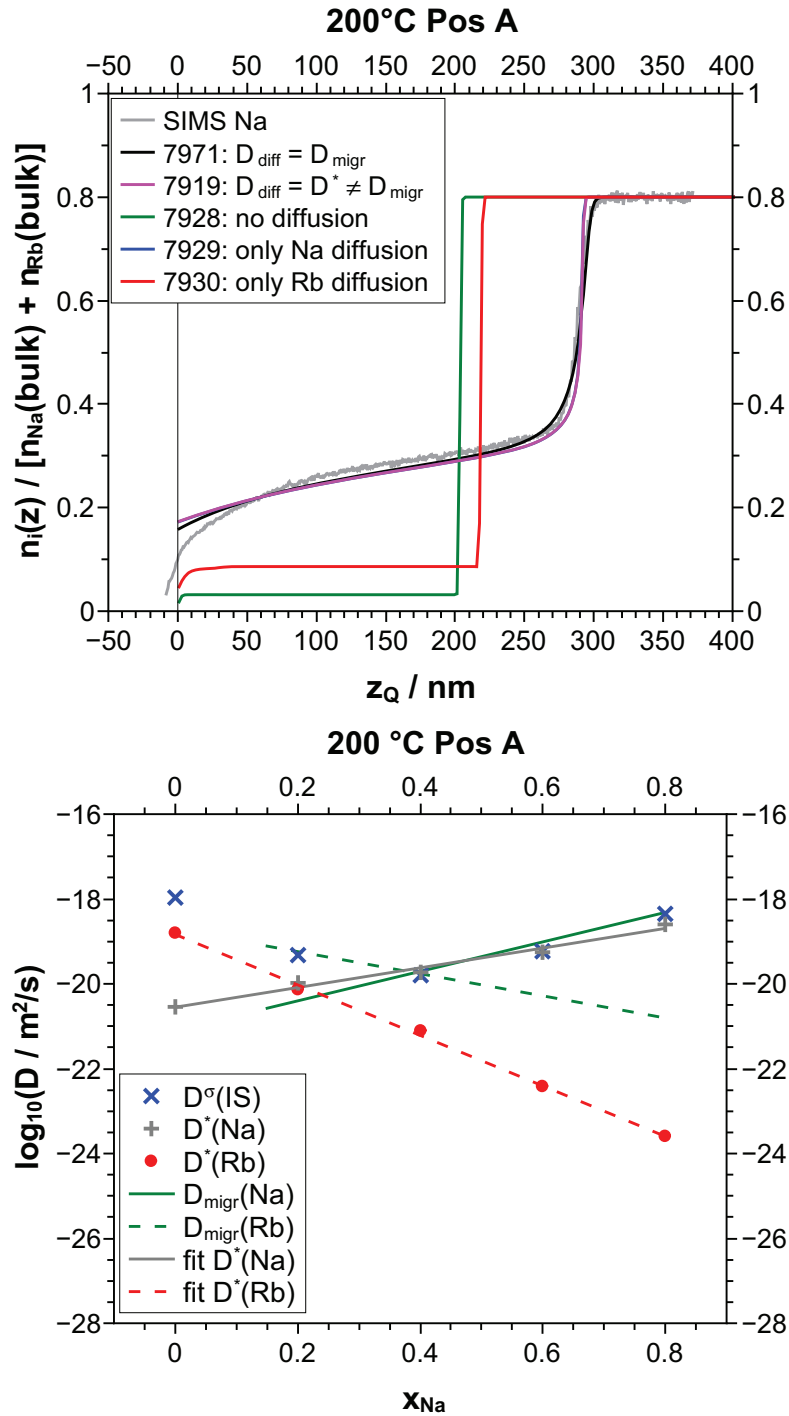


Abbildung 13.8.: Simulation des 200 °C Profils mit getrennten Diffusionskoeffizienten für Diffusion und Migration. Ausgehend vom klassischen $D_{\text{migr}} = D_{\text{diff}}$ Fall (grüne Koeffizienten, unten) wurde zunächst $D_{\text{diff}} = D^*$ (graue bzw. rote Koeffizienten) gewählt und anschließend die Diffusion für je eines oder beide Ionen ausgeschaltet. Simulation #7929 (ohne Rubidiumdiffusion) liegt hinter der magenta Kurve (#7919).

Tabelle 13.1.: Simulationsparameter für die getrennte Betrachtung von Migration und Diffusion. Simulation #7971 wurde klassisch mit $D_{diff} = D_{migr}$ durchgeführt, während in #7919 wurden beide Parameter wie unten gezeigt getrennt wurden. In #7929 wurde D_{prop} der Diffusion von Rb^+ auf null gesetzt, in #7930 von Na^+ und in #7928 von beiden Ionen.

	$D_{Rb,prop}$	b_{Rb}	a_{Rb}	$D_{Na,prop}$	b_{Na}	a_{Na}
Migration (#7971)	$1.57 \cdot 10^{-21}$	0.2	6	$4.83 \cdot 10^{-19}$	0.8	8
Diffusion	$1.64 \cdot 10^{-25}$	0	13.7	$2.81 \cdot 10^{-21}$	0	5.35

Diffusionskoeffizient von Natrium bei hohen Konzentrationen etwas gesunken und bei niedrigen Konzentrationen gestiegen. Insgesamt hat sich beim Wechsel von gemeinsamen zu getrennten Diffusionskoeffizienten $D_{Na,diff}$ für die Diffusion nur gering geändert (Abb. 13.8 unten), während die Änderung in $D_{Rb,diff}$ eine Größenordnung betragen kann.

Wie in der schematischen Darstellung der Nernst-Planck-Gleichung illustriert (Abb. 13.2 auf Seite 292), ist $D_i^* \nabla n_i$ ein additiver Term, welcher die Migration von Natrium behindert und den Teilchenfluss von Rubidium erhöht. Wirken sich beide D_i^* jedoch gleich stark aus? Wird die Rubidium-Diffusion ausgeschaltet, so ändert sich das berechnete Tiefenprofil praktisch nicht (Abb. 13.8: blaue Kurve #7929 liegt unter der magenta Kurve #7919). Wird hingegen die Natrium-Diffusion oder gar beide ausgeschaltet, so wird das berechnete Profil rechteckig, was die Bedeutung der Diffusion für die Profilform und die Diffusionsfront noch einmal verdeutlicht.

Eine genauere Analyse zeigt, dass im Falle des klassischen Ansatzes $J_{Diff}(Rb)$ an der Diffusionsfront maximal 20% des Gesamtteilchenflusses an Alkaliionen ausmacht und ähnlich hoch wie $J_{migr}(Rb)$ ist (Abb. 13.9). Daher erhöht sich die Frontsteigung durch den Wechsel auf die niedrigeren Tracer-Diffusionskoeffizienten geringfügig. Der konzentrationsgetriebene Fluss von Rb^+ ist hierdurch nun so klein geworden, dass er vernachlässigbar gegenüber der Migration ist (Bild d in Abb. 13.9). Die bremsende Diffusion von Natrium bleibt hingegen bedeutend, da sie im Bereich der Front nahezu den Wert für den feldgetriebenen Transport annimmt.

Es ist somit möglich, eine Situation zu erzeugen, in der der Diffusionsanteil eines der Ionen vernachlässigbar wird, ohne dass sich das erhaltene Diffusionsprofil sehr stark unterscheidet. Dies erklärt, warum die starke Konzentrationsabhängigkeit von $D^*(Rb^+)$ in den durchgeführten BIIT-Experimente nicht beobachtet wird. Es wäre daher von Interesse, die Feldabhängigkeit von Diffusionsprofilen bei einer Temperatur experimentell zu untersuchen. Hierbei sollten Felder unterhalb von 80 V/mm ($U_{rep} = 40$ V, $d_{glass} = 0.5$ mm) verwendet wären, z.B. 8 V/mm. Zu erwarten wäre, dass der Diffusions-

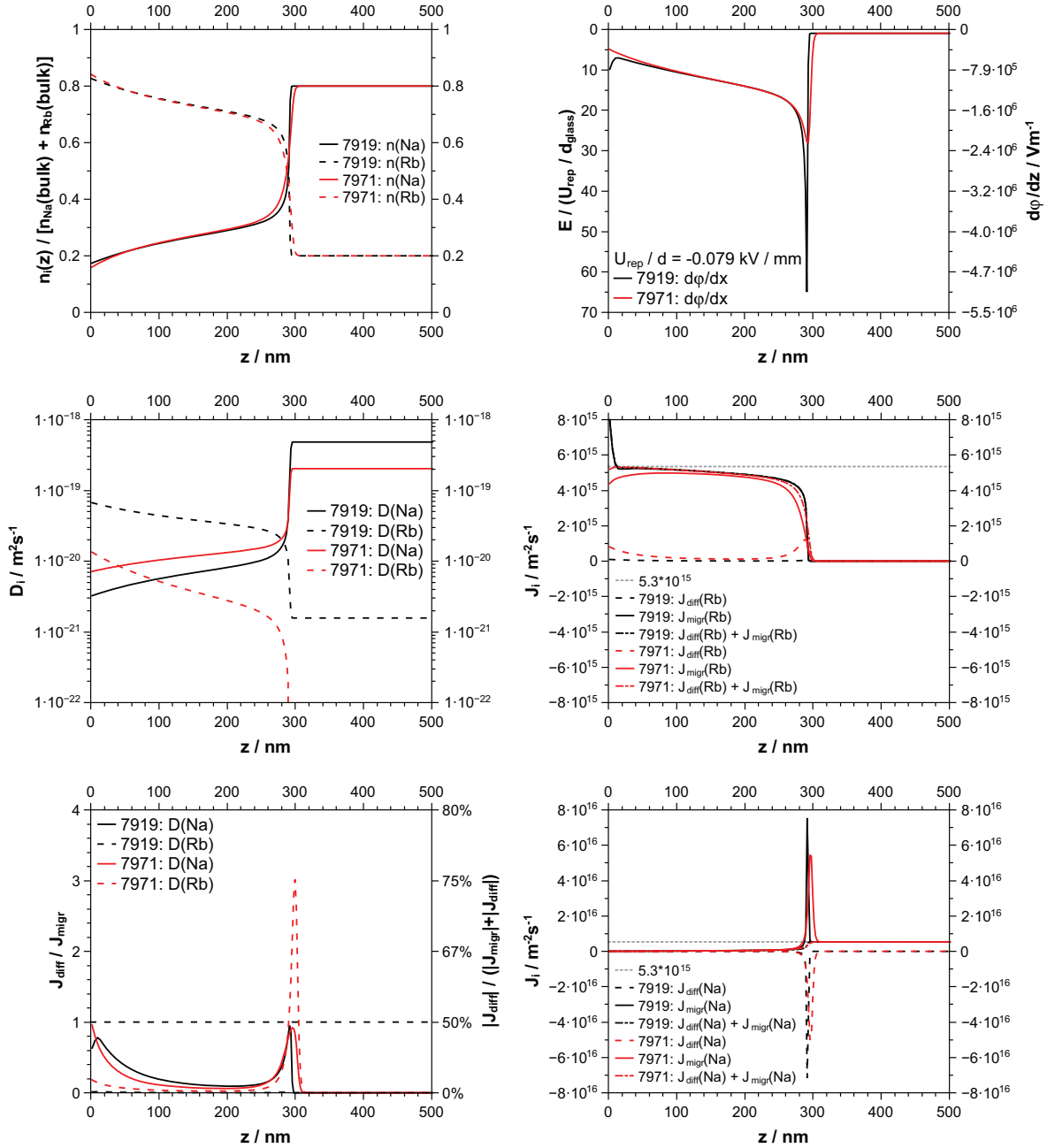


Abbildung 13.9.: Vergleich der klassischen Simulation $D_{\text{diff}} = D^\sigma$ (#7971) mit der Simulation $D_{\text{diff}} = D^*$ (#7919).

- | | |
|----------------------------|--|
| a) Tiefenprofil | b) Elektrisches Feld |
| c) Diffusionskoeffizienten | d) Beiträge zum Rb ⁺ -Fluss |
| e) Diffusionsanteil | f) Beiträge zum Na ⁺ -Fluss |

anteil somit um eine Größenordnung steigt und sich dementsprechend die aus der NPP-Analyse erhaltenen Diffusionskoeffizienten deutlich ändern sollten. Bei sehr niedrigen elektrischen Feldern könnte es möglich werden, durch den Übergang von feldgetriebenen zu konzentrationsgetriebenen Transport auch durch die BIIT-Methode Diffusionskoeffizienten zu erhalten, die physikalisch einem Tracer-Diffusionskoeffizienten bzw. genauer einem für „chemical diffusion“ ähneln.

Eine niedrige Sensitivität des Experiments auf die Koeffizienten für die Diffusion hat prinzipiell zur Folge, dass kein Haven-Verhältnis H_R bestimmt werden kann. Es sei hierbei allerdings daran erinnert, dass für dessen Berechnung ein mittlerer Diffusionskoeffizient berechnet wurde, der sich aus einer Gewichtung der Tracer-Diffusionskoeffizienten mit der Zusammensetzung ergibt. Es wäre denkbar, dass die NPP-Analyse diese gemittelte Größe bestimmen kann, auch wenn sie nicht auf $D^*(\text{Rb}^+)$ für hohe x_{Na} (und damit geringe Rb^+ -Flüsse) sensibel ist. Ob die Analyse prinzipiell darauf sensibel ist, ließe sich prüfen, indem bei zwei deutlich unterschiedlichen Feldern mit den Literaturwerten für D^* und D^σ Profile berechnet werden und anschließend versucht wird, aus dem Ergebnis die (unbekannten) Eingangsparameter und H_R zu bestimmen.

13.3. Freiraum bei der SIMS-Normierung

Wie in Abschnitt 12.5.2 gezeigt, wurde geprüft, ob ein einfaches, voneinander unabhängiges Skalieren der einzelnen ToF-SIMS Signalspuren ausreicht, um ein eindeutiges Konzentrationsprofil zu erhalten. Hierzu wurde beispielsweise die gesamte Natrium-Signalspur mit demselben Faktor multipliziert, sodass das Neuberechnete Signal im Mittel einen Wert von 0.8 im Glasvolumen hat und damit dort dem stöchiometrischen Anteil von Natrium entspricht. Wurde selbiges für Rubidium durchgeführt (0.2 im Volumen) und anschließend die Summe beider berechneter Konzentrationsprofile gebildet, so zeigte sich, dass die Summe der Alkaliionenkonzentrationen in der Verarmungszone deutlich vom Idealwert 1 abwich. Im Extremfall (160 °C Wdh. Pos. D) betrug die Summe sogar nur 0.55, sodass der Signalverlauf für Natrium sich deutlich von dem für Rubidium unterschied. Dementsprechend unterscheidet sich auch die im Tiefenprofil gefundene Ladung deutlich: 3.515 mC Natriumverdrängung im Vergleich zu 1.239 mC Rubidiumüberschuss. Mitunter entspricht keine der beiden Ladungen jener, die durch Integration des Rückseitenstroms erhalten wird: Bei 180 °C Pos. C wird unter Annahme homogenen Beschusses eine Natriumverarmung von 5.715 mC gefunden, während ein Rubidiumüberschuss von 4.840 mC beobachtet wird und gemäß des Rückseitenstroms 3.704 mC eingetragen wurden.

Für die in Abschnitt 12.6 diskutierten Tiefenprofile wurde die Annahme getroffen, dass die Summe der Alkaliionenkonzentrationen überall im Glas gleich ist (nämlich eins). Zudem wurde angenommen, dass die laut Rückseitenstrom eingetragene Ladung im Tiefenprofil wiederzufinden ist und die Ortsachse dementsprechend skaliert. Auch wurde der Glasanfang willkürlich auf 50% des ersten Borsignalanstiegs gelegt. Im Falle des analysierten 180 °C-Profiles (Pos. C) ist die Borkante allerdings so breit, dass das Signal bereits ca. 21 nm vorher von null verschieden ist und damit die im Tiefenprofil gefundene Ladung auch als 10% höher (6.283 mC) angenommen werden könnte. Im Folgenden soll an ausgewählten Beispielen der Einfluss dieser drei Annahmen auf das Endergebnis gezeigt werden.

13.3.1. Normierung auf konstante Alkaliionenkonzentration

Am Extremfall 160 °C Pos. D seien die Auswirkungen bei der Normierung auf eine konstante Alkaliionenkonzentration (d.h. $n_{Na}(z) + n_{Rb}(z) = 1$ für alle z) gezeigt. Die Simulationen und SIMS-Daten finden sich in Abb. 13.10. Für einen direkten Vergleich der beiden Normierungen siehe auch Abb. A.14f im Anhang.

Da ein starker Rubidiummangel in der Verarmungszone (rote Kurve) vorliegt, wird durch diese Normierung das Natrium-Plateau von ca. 15% (schwarze Kurve) auf 30% (1 minus blaue Rb^+ -Kurve) angehoben. Somit sinkt die Ladung Q_{Na} im Profil auf 82% und damit die beiden Diffusionskoeffizienten im Volumen $D_{i,prop}$ (80%) um denselben Wert. Um der veränderten Form Rechnung zu tragen - insbesondere der geänderten Lage des Plateaus - wurde a_{Na} von 8.5 auf 12 erhöht (+41%). Dementsprechend ändert sich natürlich die Konzentrationsabhängigkeit vom Verhältnis D_{Rb}/D_{Na} .

Für weniger extreme Profile ist der Fehler entsprechend niedriger, sodass die bestimmten Modellparameter eine maximale Unsicherheit im Bereich von 20% bis 40% aufweisen. Die Unsicherheit im ToF-SIMS Profil bzw. dessen Normierung ist somit hoch im Vergleich zu den zuvor diskutierten Feinheiten, auf die das Modell reagiert und dessen Leistungsgrenzen illustrieren sollte. Diese Unsicherheit ließe sich reduzieren, wenn eine Art gemitteltes Tiefenprofil aus mehreren Positionen erzeugt wird.

13.3.2. Ladungsmenge und Teilchenzahldichte

Nachdem die 1:1-Ersetzung durch die vorige Normierung erzwungen wurde, trat als nächste Herausforderung auf, dass die im Profil gefundene Ladung nicht der laut der Strom-Zeit-Kurve eingetragenen Ladung Q_{BIIT} entsprach (Tab. 12.5 auf S. 258 bzw. Profil-Abbildungen im Anhang Abschnitt A.4). Die Menge an verdrängtem Natrium

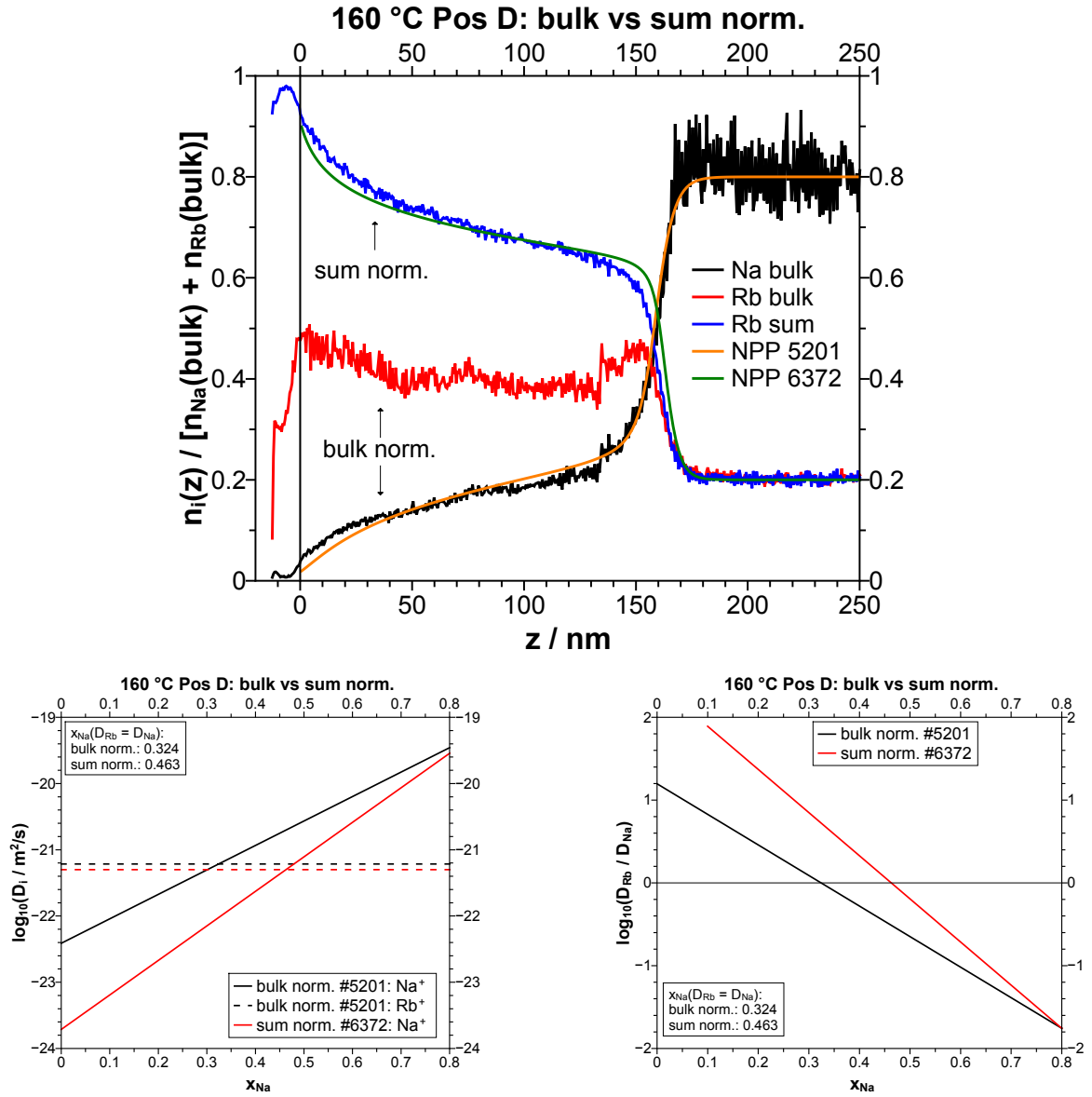


Abbildung 13.10.: Vergleich der Normierung auf Volumenskonzentrationen und auf konstante Alkaliionenkonzentration. Simulations-Parameter: #5201: $D_{Na,prop}(80\%) = 3.48 \cdot 10^{-20} \frac{m^2}{s}$, $a_{Na} = 8.5$, $D_{Rb,min} = 6.1 \cdot 10^{-22} \frac{m^2}{s}$; #6372: $D_{Na,prop}(80\%) = 2.86 \cdot 10^{-20} \frac{m^2}{s}$, $a_{Na} = 12$, $D_{Rb,min} = 5.01 \cdot 10^{-22} \frac{m^2}{s}$; .

Q_{Na} betrug dabei 103-160% der physikalisch sinnvollen Menge. Auch bei erzwungener 1:1 Ersetzung reduzierte sich das Problem nur auf 82% bis ca. 150%. Wäre die Ladung im Profil korrekt und wurde unnötig auf Q_{BIIT} heruntergezwungen, so müssten die modellierten Volumensdiffusionskoeffizienten $D_{i,prop}(80\%)$ um 18% bis 60% erhöht werden.

Beim Vergleich der verwendeten Natriumdiffusionskoeffizienten $D_{Na,prop}(80\%)$ mit den berechneten Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten ($n_{mob} = n_{Na}$) aus der ebenfalls durchgeführten Arrhenius-Messung (siehe Abb. 12.18 auf Seite 278) zeigte sich allerdings eine hervorragende Übereinstimmung. Die Simulationen auf Basis von z_Q und somit Q_{BIIT} führen also zu Diffusionskoeffizienten, die hervorragend mit den Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten D^σ übereinstimmen. Die Ladung Q_{Na} , die sich auf Basis der mittels Dektak gemessenen Kratertiefen z aus dem Profil bestimmt werden kann, führt hingegen zu Diffusionskoeffizienten, die höher sind als es die Leitfähigkeit des Glases erwarten ließe. Dies wird als physikalisch nicht sinnvoll erachtet und stattdessen vermutet, dass diese Beobachtung möglicherweise durch eine sich stark mit der Zusammensetzung ändernden Sputterrate zusammenhängen könnte: Ist die Sputterrate des modifizierten Glases deutlich niedriger als die des Volumens, dann wird sie durch Annahme einer konstanten Sputterrate überschätzt und damit die Abmessungen der Verarmungszone überschätzt.

Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass 8% des beobachteten Ladungsüberschusses in Q_{Na} über eine zu hohe angenommene Glasdichte erklärt werden kann (Abschnitt 12.5.4). Wie wirkt sich dies auf das Simulationsergebnis aus, d.h. wie hängt es von der angenommenen Teilchendichte ab?

Wenn die Alkaliionendichte n_0 sinkt, sinkt bei gleichbleibenden Diffusionskoeffizienten der Rückseitenstrom I_{back} und somit die eingebrachte Ladungsmenge Q . Gleichzeitig ist weniger Ladung nötig, um ein Profil selber Tiefe (bzw. Fläche) zu erzeugen. Da die Fläche proportional zu n_0 ist, heben sich beide Faktoren auf und das berechnete Profil ist unabhängig von der angenommenen Teilchenzahldichte. Selbstverständlich gilt dies nur, wenn die Konzentrationsachse in Einheiten von n_0 diskutiert wird. Testsimulationen bestätigen diese Überlegung (Abb. 13.11).

Allerdings ändert die Teilchenzahldichte die skalierte Ortsachse z_Q der experimentellen Profile. Durch $z_Q = \frac{Q_{BIIT}}{Q_{SIMS}} z \propto \frac{1}{n_{bulk}}$ wurden die Profile etwas stärker gestaucht als nötig. Daher wird gleich darauf eingegangen werden, wie sich eine Stauchung auf das Ergebnis auswirkt.

Wegen der Unabhängigkeit von n_0 sei an dieser Stelle kurz darauf hingewiesen, dass bei Vorgabe von Temperatur und Feld sämtliche simulierte Profile mit demselben Pro-

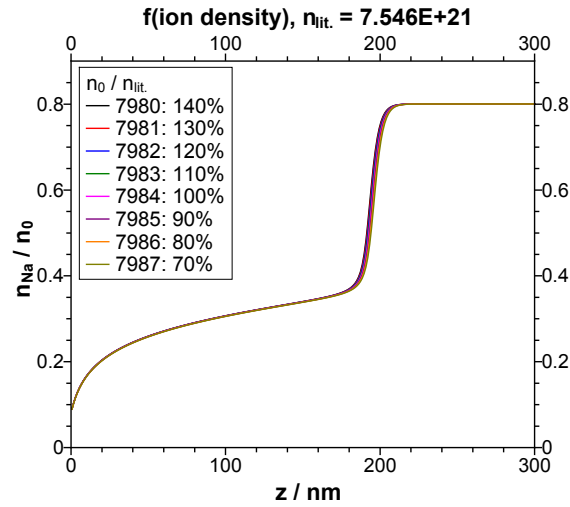


Abbildung 13.11.: Variation der Alkaliionendichte $n_0 = n_{Na} + n_{Rb}$: Der Rückseitenstrom und die eingetragene Ladung sind proportional zu n_0 , die Profiltiefe bzw. -fläche hingegen antiproportional. Das erhaltene, auf n_0 normierte Profil ist daher unabhängig von der angenommenen Ionenkonzentration. Simulationsparameter auf Basis von 160 °C Wdh. ($n_t = 8 \cdot 10^6$, $D_{Na,prop}(80\%) = 3.52 \cdot 10^{-20} \frac{m^2}{s}$, $a_{Na} = 12$, $D_{Rb,min} = 5.8 \cdot 10^{-22} \frac{m^2}{s}$).

dukt $D_{prop} \cdot t$ aus Volumendiffusionskoeffizient und Bombardementdauer t identisch sind. Wird $\sigma t = Dt/T$ konstant gehalten und die Temperatur variiert, so haben alle Profile dieselbe Ladung, aber die Profilfront wird etwas flacher, je höher die Temperatur ist (Migrationsanteil sinkt mit $1/T$). Eine gemachte Simulation beschreibt somit in guter Näherung alle Profile mit einer gegebenen Ladung Q , welche bei dem Feld E erzeugt wurden und genau dieses Konzentrationsverhältnis $D_{Rb}/D_{Na}(c)$ aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit ist gering.

13.3.3. Verschieben des Glasanfangs

Bei 180 °C Pos C ist der anfängliche Boranstieg mit ca. 70 nm sehr breit (Tab. 12.6 auf S. 260). Dementsprechend wurde berechnet, dass die Ladung im Summen-Normierten Profil (5.524 mC) auch etwa 0.57 mC höher oder 0.8 mC niedriger sein könnte, je nachdem ob der Glasanfang auf 5% oder 90% des Anstiegs gesetzt wird. Wird das erste Erscheinen des Borsignals als Glasanfang gewählt, so ergibt sich für die ladungskorrigierte Ortsachse $z_Q = \frac{Q_{BIIT}}{Q_{SIMS}} z$ als Faktor statt 3.704/5.524 nun 3.704/6.093. Die Verarmungszone wird um 20.6 nm nach links erweitert und die Ortsachse anschließend um zusätzliche 9.4% zusammengestaucht. Zur Erinnerung: In einem Zylinder von 10 nm

modifiziertem Boratglas mit 6.1 mm Flächendurchmesser befinden sich etwa 0.35 mC an Alkaliionen, wovon ca. 90% Rb^+ sind.

Die Modellparameter wurden anschließend angepasst, um die veränderte Profilform auszugleichen (Abb. 13.12). Die Konzentrationsabhängigkeit von Rubidium a_{Rb} wurde von 4 auf 4.5 erhöht, während der Stützpunkt $D_{\text{Rb},prop}(x_{\text{Na}} = 80\%)$ von $2.07 \cdot 10^{-21} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ auf $1.86 \cdot 10^{-21} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ sinkt. Zur Ladungsanpassung wurde $D_{\text{Na},prop}(x_{\text{Na}} = 80\%)$ von $1.54 \cdot 10^{-19} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ auf $1.56 \cdot 10^{-19} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ erhöht.

Die Erhöhung der Ladung um 10% bewirkte somit ein Sinken von $D_{\text{Rb},prop}$ um 10% und eine Erhöhung von a_{Rb} um etwa 12%. Der relative Fehler der Simulationsparameter entspricht somit etwa dem relativen Fehler in der Profilladung. Dieser Fehler ist gegenüber der Unsicherheit von 20% bis 40% durch die Normierung auf eine konstante Alkaliionensumme klein.

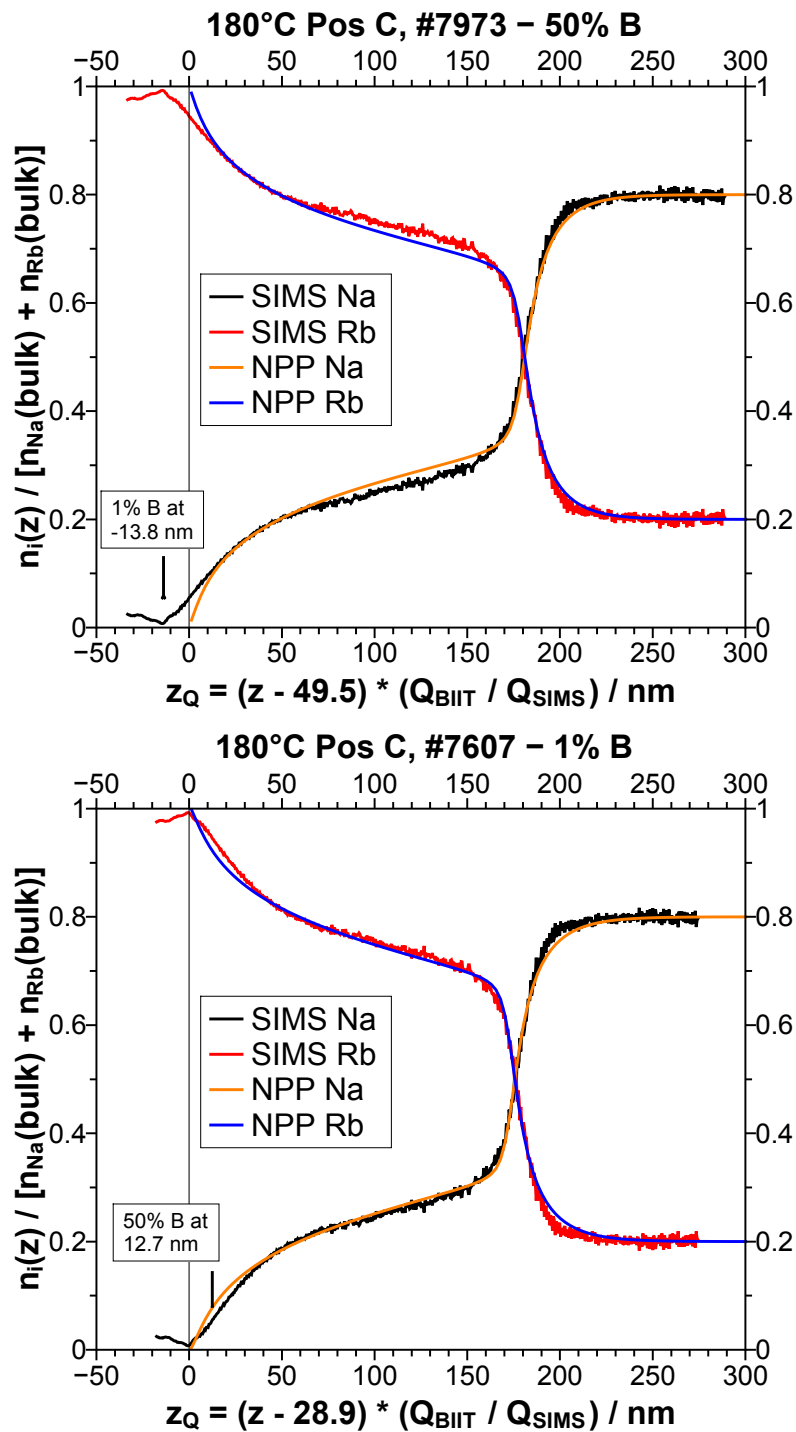


Abbildung 13.12.: Verschiebung des Glasanfangs um -20.6 nm von 50% des Borsignals zu 1% des Borsignals.

14. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit behandelt drei Schwerpunkte der Methode des Bombardement induzierten Ionentransports (BIIT): Die Verlässlichkeit der Leitfähigkeitsmessungen und das hierbei zugängliche Messfenster, die experimentelle und theoretische Analyse des sogenannten Spannungsoffsets U_{offset} und eine genaue Analyse der physikalischen Aussagekraft der Diffusionskoeffizienten, die durch Analyse von Elektrodifusionsprofilen bestimmt werden (vgl. Abb. 14.1).

14.1. Leitfähigkeitsmessungen und technische Methodenentwicklung

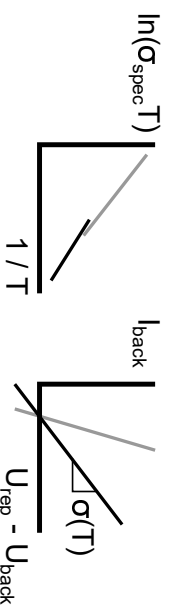
Als erster Schwerpunkt der Arbeit wurde geprüft, wie das zugängliche Leitfähigkeitsmessfenster von BIIT erhöht werden kann, damit es einen besseren Überlapp mit den Vergleichsmethoden Impedanzspektroskopie (IS) und Tracer-Diffusion gibt. Hierzu wurde ein Hochtemperaturprobenhalter entwickelt und ein Transimpedanzverstärker, der es ermöglicht, ein Rückseitenpotential U_{back} anzulegen, um so das Potentialgefälle zwischen Probenvorderseite und -rückseite zu minimieren. Als Nebenprodukt dieser Entwicklung entstand das sogenannte BIIT-Modellsystem, bestehend aus einer Metallelektrode und einem klassischen ohmschen Widerstand. Mit diesem wurde der Aufladeprozess von BIIT untersucht, um zu klären, wieso es zwischen BIIT und IS zu Abweichungen kommt. Unterstützend kamen Bremsfeldmessungen (*retarding field energy analysis*, RFEA) zur Bestimmung der kinetischen Energie zum Einsatz und die Reproduzierbarkeit sowie die Grenzen von BIIT-Leitfähigkeitsmessungen wurden geprüft.

Um das BIIT-Messfenster zu erhöhen, wurde es zunächst in Kapitel 7 definiert und die relevanten Einflussfaktoren bestimmt: Die maximal erreichbare Probentemperatur muss erhöht werden und eine möglichst steile Strom-Spannungs-Kennlinie messbar werden. Um letzteres zu erreichen, muss der Blindstrom I_{blind} , der eine möglichst kleine Fläche A auf der Probe erreicht, optimiert werden und ein möglichst kleines Potentialgefälle $U_{rep} - U_{back}$ über die Probe erzeugt werden.

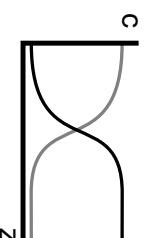
Zu Beginn der Doktorarbeit waren spezifische Leitfähigkeiten von höchstens $10^{-11} \frac{S}{cm}$ und Probentemperaturen von maximal 150°C zugänglich. Der Überlapp zu den Ver-

Bombardement induzierter Ionentransport (BIIT)

Strom-Spannungs-Kennlinien



Konzentrationsprofile Langzeitbombardements (LTB)



Leitfähigkeitsmessungen $\sigma(T)$

Wie lässt sich das Messfenster von BIIT vergrößern, sodass Überlapp zur Impedanzspektroskopie besser wird?

- * Definition des Messfensters
- * Entwicklung eines Hochtemperatur-Probenhalters
- * Anlegen eines Rückseitenpotentials U_{back} zur Minimierung von $(U_{\text{rep}} - U_{\text{back}})$

Welche Ursache hat die Abweichung zwischen BIIT und IS?

- * Reproduzierbarkeit von BIIT
- * Einfluss von A_{mask} , T_{sample} , I_{blind}
- * Analyse des Aufladeprozesses mittels Modellsystem: $I_{\text{back}} = f(I_{\text{blind}})$, RFEA

Spannungsoffset am Modellsystem

Grundmotivation: Schnittpunkt der $\sigma(T)$ Kurven bei Gläsern

Vereinfachung: Modellsystem zum Eliminieren von $\sigma(T)$ und A_{mask}

Welchen theoretischen Ursprung hat er?

Was wird erwartet?

Welche Annahmen werden gemacht?

Wie hängt Offset vom beschossenen Elektrodenmaterial ab?

Ist der Offset eine zeitabhängige Größe?

Entspricht der Offset in Leitfähigkeitsmessungen dem in RFEA?

Fremdionen-LTBs

Der Diffusionskoeffizient von einem Ion erscheint stets konstant; warum?

- * Analyse des NPP-Modells und dessen Annahmen
- * Physikalische Aussage der NPP-Diffusionskoeffizienten
- * Prüfung der SIMS-Analytik und deren Einfluss auf D_{NPP}

Tritt dies auch auf, wenn Bombarder-Ion und natives Ion getauscht werden?

$K@Ca30-Rb$ vs $Rb@Ca30-K$

Messung temperaturabhängiger NPP-Diffusionskoeffizienten an Boratgläsern $Rb@16Na04Rb80B$ und Vergleich mit Tracer-Diffusion

Wenn nur zwei mobile Ionen im Glas auftreten, ist die Analyse dann völlig Selbstkonsistent?

Abbildung 14.1.: Übersicht über die Fragestellungen der Doktorarbeit.

gleichsmethoden Impedanzspektroskopie und Tracer-Diffusion war daher niedrig bzw. nicht vorhanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Messfenster auf eine Probertemperatur von 40 °C bis 260 °C und eine spezifische Leitfähigkeit von maximal $2 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$ erhöht. Durch Messungen an Calciumphosphatgläsern wurde dies experimentell belegt (siehe Abb. 7.9 auf der Seite 129). Erreicht wurde diese Vergrößerung dadurch, dass der Autor einen neuen Hochtemperatur-Probenhalter entwickelt und das Konzept des variablen Rückseitenpotentials U_{back} durch einen neuen Transimpedanzverstärker eingeführt hat.

In Abschnitt 7.3.2 wurden die messtechnischen Anforderungen an den neuen Probenhalter dargelegt und die praktische Umsetzung beschrieben: Die verwendeten Materialien sollten soweit möglich auch bei 540 °C hochvakuum-tauglich sein und einen ausreichend hohen Widerstand besitzen, um Fehlströme zu vermeiden. Im Rahmen dieser Arbeit genügten Temperaturen bis etwa 260 °C, weswegen eine Reihe pragmatischer Kompromisse in der Umsetzung getroffen wurden. Eine Erweiterung des Temperaturfensters ist durch die dortige Beschreibung jedoch ohne weiteres möglich. Der entwickelte Hochtemperatur-Probenhalter wurde anschließend in den Großteil der BIIT-Apparaturen in der Arbeitsgruppe Weitzel übernommen.

Das Anlegen eines Rückseitenpotentials $U_{back} \neq 0$ wird in Abschnitt 7.4 technisch erklärt. Hierdurch ist das Anlegen niedrigerer Potentialgefälle $U_{rep} - U_{back}$ über die Probe möglich, während die Transmissionsprobleme der Ionenoptik (abhängig von U_{rep}) umgangen werden können. Hierdurch können steilere Kennlinien und somit höhere Leitfähigkeiten gemessen werden.

Aus der Überlegung zu der technischen Umsetzung eines variablen Rückseitenpotentials wurde in Kapitel 8 ein Modellsystem für BIIT entwickelt: Dieses besteht aus einer Metallelektrode („Oberfläche“), die über einen hohen Widerstand („Volumen“) mit dem Verstärker verbunden ist. Durch den bekannten elektronischen Widerstand konnte auf die Aufladung der Metallelektrode (d.h. Oberfläche) zurückgeschlossen werden, ohne dass eine Unsicherheit in der Probertemperatur bzw. -leitfähigkeit oder die beschossene Fläche als Fehlerquellen störend wirkten. Dieses neuentwickelte Werkzeug ist zum Beispiel gerade dann von praktischer Bedeutung, wenn bei der verwendeten Ionenquelle unklar ist, ob die angelegte Repellerspannung vollständig (bzw. abzüglich eines Offsets) auf die kinetische Energie der Ionen übertragen wird, d.h. ob $E_{kin}/e = a \cdot (U_{rep} - U_{offset})$ mit $a \approx 1$ gilt (siehe Masterarbeit J. Wiemer^[101]). Für $a \neq 1$ wird die erhaltene Leitfähigkeit σ um den Faktor a vom wahren Wert abweichen.

Um zu klären, woher die niedrigere Leitfähigkeit (ca. 25%) und Aktivierungsenergie (ca. 5%) im Vergleich zwischen BIIT und IS stammt, mussten alle relevanten Mess-

größen geprüft werden: I_{back} , $a(U_{rep} - U_{back})$, T_{sample} sowie die Probengeometrie A_{mask} und d_{glass} . Ein Fehler im Rückseitenstrom I_{back} und der Glasdicke d_{glass} wurde durch Kalibration ausgeschlossen und ein Fehler in der Probentemperatur T_{sample} durch die Entwicklung des Probenhalters minimiert. Die Flächenabhängigkeit A_{mask} wurde in Abschnitt 8.11 beschrieben und trägt nur mit 2% Fehler zur Leitfähigkeit bei. Durch die Untersuchung mehrerer Mischalkali-Boratgläser derselben Charge konnte gezeigt werden, dass in der Praxis selbst bei Wechsel des Maskendurchmessers und des PT100-Widerstandsthermometers maximal 10% Schwankung in der Leitfähigkeit auftritt. Die BIIT-Messungen haben daher selbst unter ungünstigen Bedingungen eine gute Reproduzierbarkeit, was darauf schließen lässt, dass die thermische Kontaktierung im Hochtemperaturprobenhalter reproduzierbar und damit erfolgreich sein muss. Es wird daher vermutet, dass die Abweichung in der Aktivierungsenergie zwischen BIIT und IS durch eine Abweichung der beiden verwendeten Widerstandsthermometer zustande kommt oder noch nicht geklärte physikalische Ursachen hat.

Da die niedrigere Leitfähigkeit bei BIIT auch über die Aufladung der Oberfläche erklärt werden könnte ($a < 1$, siehe oben), musste auch dieser Prozess überprüft werden. Hierzu wurde das oben beschriebene Modellsystem entwickelt und verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die Messung eines Referenzwiderstands $R_{ref} \approx 3 \text{ G}\Omega$ mit BIIT einen nur um 0.3% niedrigeren Wert ergibt, als wenn derselbe Widerstand durch direktes Anschließen des Netzteils gemessen wird. Bei ausreichend hohem Blindstrom I_{blind} (50..700 nA, Abb. 8.7) gilt somit die Proportionalität $U_{surf} = 99.7\% \cdot (U_{rep} - U_{offset})$, d.h. die angelegte Repellerspannung wird abzüglich eines Spannungsoffsets $U_{offset} > 0$ eins zu eins auf die beschossene Oberfläche übertragen. Die Aufladung konnte somit als Ursprung der Abweichung ausgeschlossen werden. Dies bedeutet außerdem, dass der Spannungsoffset somit ein Phänomen ist, welches unabhängig von einem Festkörperelektrolyten auftritt. Da in dem entwickelten Modellsystem direkt die Rückseitenelektrode beschossen wird, konnte später die Abhängigkeit des Spannungsoffsets von dem Elektrodenmaterial untersucht werden.

Der Aufladeprozess wurde anschließend gezielt näher untersucht, da beobachtet wurde, dass trotz einer linearen Strom-Spannungs-Kennlinie der Rückseitenstrom mitunter vom auftreffenden Ionenstrom I_{input} abhängt. Im Falle der Langzeitbombardements an Gläsern (Abb. 12.7 auf der Seite 254) lässt sich dies über eine Inhomogenität des Ionenstrahls erklären, sodass die Oberfläche nicht überall gleich aufgeladen ist. Im Falle von $\text{Cs}^+@\text{Au}$ wurde dies aber auch bei Beschuss einer Metallelektrode beobachtet (Abb. 9.4 auf der Seite 186), für die erwartet wurde, dass sich die Oberfläche immer gleichmäßig auflädt.

Bei Verwendung des Modellsystems wurden sehr niedrige Ionenströme I_{input} 1:1 als Rückseitenstrom I_{back} detektiert (Abb. 8.13 auf der Seite 163). Bei hohen Blindströmen erreicht der Rückseitenstrom langsam einen Sättigungswert, der zu 99% gegeben war, wenn $I_{input} \geq 6 I_{back,max}$ entsprach. Es konnte gezeigt werden, dass eine Variation von I_{input} durch Kühlen des Emitters in erster Näherung dieselbe Abhängigkeit $I_{back}(I_{input})$ liefert wie ein Reduzieren von I_{input} durch Anlegen Bremsspannung U_{RF} im Strahlengang. Der Zusammenhang von Bremsfeldmessungen (RFEA) und BIIT konnte so gezeigt werden. Idealweise hätte für den Vergleich die Bremsspannung U_{RF} allerdings an der Detektorplatte liegen müssen.

Diese Blindstrom-Abhängigkeit der Aufladung äußert sich bei genauerer Analyse nicht als ein zusätzlicher Spannungsoffset, sondern als eine veränderte beobachtete Leitfähigkeit (Abb. 8.17 auf der Seite 170): So konnte beobachtet werden, dass bei einem Faktor 2 zwischen I_{input} und I_{back} die erhaltene Leitfähigkeit bereits 9% zu niedrig war, während der Spannungsoffset U_{offset} nahezu unverändert geblieben ist und eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie beobachtet wurde. Anders ausgedrückt hat sich die obige Proportionalität damit zu $U_{surf} = 91\% \cdot (U_{rep} - U_{offset})$ verschlechtert. Aus der Beobachtung einer linearen Strom-Spannungs-Kennlinie folgt somit nicht streng, dass die beobachtete Leitfähigkeit auch der wahren entspricht und die Oberfläche nicht noch weiter aufgeladen werden könnte, wenn der Blindstrom noch höher wäre. Um ein vergleichbares Verhalten auch bei einer Glasprobe zu demonstrieren, wurde hierzu in Abschnitt 8.9 ein D263T-Glas bis über die Obergrenze des Messfensters hinaus gemessen: Es tritt dann eine konstante Leitfähigkeit mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 36 meV auf, wobei gezeigt wurde, dass es sich bei ersterer um die Transmissionskurve der Ionenoptik handelt. Bei Messung von extrem leitfähigen Proben sind die Messergebnisse daher sorgfältig zu prüfen, ob es sich nicht um ein solches Messartefakt handelt.

Zuletzt wurde mit Hilfe des Modellsystems geprüft, welchen konkreten Mehrwert das angelegte Rückseitenpotential U_{back} bei Leitfähigkeitsmessungen liefern kann. So wurde unter anderem gezeigt, dass es möglich ist, statt einer Spannungsrampe in der Repellerspannung U_{rep} eine im Rückseitenpotential U_{back} zu verwenden. Die erhaltene Leitfähigkeit weicht dann systematisch um 2-3% nach unten ab. Die Ursache dieses Fehlers konnte nicht geklärt werden. Darauf folgend konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit BIIT eine Strom-Spannungs-Kennlinie mit maximal 1 V bis 2 V Potentialgefälle über den Referenzwiderstand aufzunehmen. Hierzu wurden 100 mV Schritte in U_{rep} bzw. U_{back} angelegt und es ergibt sich eine Leitfähigkeit, die um 5% unter dem wahren Wert liegt (Abschnitt 8.6.5). Dies erhöht das Messfenster von BIIT mit dieser Messapparatur um einen weiteren Faktor 20 von $2 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$ auf $4 \cdot 10^{-9} \frac{S}{cm}$. Das durch

Anlegen von $U_{back} > 0$ reduzierte Potentialgefälle über die Probe kann helfen, Spannungsdurchbrüche bei Dünnschichtproben mit Dicke um 100 nm zu vermeiden, sodass die Probe nicht beschädigt wird.

14.2. Spannungsoffset

Als zweiter Schwerpunkt der Arbeit wurde der Spannungsoffset von Strom-Spannungskennlinien untersucht. Ausgangspunkt war, dass die temperaturabhängigen, linearen BIIT-Kennlinien bei Gläsern näherungsweise einen gemeinsamen Schnittpunkt bei 1 V bis 4 V aufweisen. Dieser entspricht auch ungefähr dem Schnittpunkt U_{offset} einer einzelnen Geraden mit der Spannungsachse. Das Phänomen könnte so interpretiert werden, dass die Repellerspannung U_{rep} und damit die kinetische Energie der Teilchen um einen konstanten, temperatur-unabhängigen Wert reduziert wird. Diese Reduzierung könnte auf Seiten des Emitters bei der Emission des Teilchens erfolgen, oder auf der Detektorseite beim Aufladen der (Glas)Oberfläche oder bei der Reduktion von Ionen an der metallischen Rückseitenelektrode.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Spannungsoffset auch dann auftritt, wenn statt einem Glas eine Metallelektrode verwendet wird (BIIT-Modellsystem). Durch den verwendeten $3\text{ G}\Omega$ Referenzwiderstand R_{ref} konnte mit dem Rückseitenstrom I_{back} auf die Oberflächenaufladung $U_{surf} = R_{ref}I_{back}$ zurückgeschlossen werden und damit gezielt der Aufladeprozess bei BIIT untersucht werden. Die kinetische Energieverteilung im Ionenstrahl konnte parallel mittels Bremsfeldmessung (*retarding field energy analysis*, RFEA) bestimmt werden.

Es stellte sich somit die Frage, wie der experimentelle und theoretische Zusammenhang zwischen BIIT-Strom-Spannungskennlinie und Bremsfeldmessung ist. Welchen Ursprung könnte der Spannungsoffset haben und wie kann er quantitativ über Eigenschaften des Systems beschrieben werden? Hängt die Größe vom beschossenen Elektrodenmaterial ab und möglicherweise von dessen Beschichtung mit dem Alkalimetall?

14.2.1. Theoretischer Ursprung

Zur theoretischen Erklärung des Spannungsoffsets wurde in Kap. 3 zunächst analysiert, wie in der Literatur die Emission und der Transport von Elektronen durch das Vakuum beschrieben wurde. Der Ursprung der Richardson-Dushman-Gleichung für die Emission wurde erklärt und der erwartete Kurvenverlauf $I(U_{RF})$ einer Bremsfeldmessung hergeleitet. Von besonderer Bedeutung war hierbei, bei welcher Spannung U_{RF}^0 die Energiebarriere am Detektor so hoch wird, dass der Sättigungsstrom nach Richardson-

Dushman-Gleichung exponentiell mit U_{RF} abfällt: $-eU_{RF}^0 = \Psi_e^E - \Psi_e^D$. Bei Elektronen handelt es sich hierbei um die sogenannte Volta-Spannung (oder Kontaktspannung), welche sich als eine Art Spannungsoffset in Bremsfeld-Messungen äußert. Es wurde weiterhin gezeigt, wie sich eine hohe Ladungsdichte im Vakuum und die sich dadurch ausbildende Raumladungszone auf die Messkurve $I(U_{RF})$ auswirkt.

In Hinblick auf Ionen konnte in der Literatur für Molybdän ein Kreisprozess gefunden werden, der die elektronische Austrittsarbeit Ψ_e^{Mo} bei der Emission von Elektronen und die ionische Austrittsarbeit $\Psi_{ion,Mo}^{Mo}$ von Mo^+ aus Molybdänmetall mit der Verdampfungsenthalpie $\Delta_{at}G_{Mo}^{Mo}$ und Ionisationsenergie $\Delta_{ion}G^{Mo}$ quantitativ in Zusammenhang bringt: $\Psi_e^{Mo} + \Psi_{ion,Mo}^{Mo} = \Delta_{at}G_{Mo}^{Mo} + \Delta_{ion}G^{Mo}$. Hinzu kommt bei Annahme eines lokalen elektrochemischen Gleichgewichts $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ der Zusammenhang $\mu_M = \tilde{\mu}_e + \tilde{\mu}_{ion}$ zwischen dem chemischen Potential des Metallatoms μ_M und den elektrochemischen Potentialen $\tilde{\mu}_i$ von Elektronen (auch Fermi-Energie genannt) und Ionen. Der Zusammenhang zwischen allen relevanten Größen wurde im Energieschema Abb. 3.6 auf der Seite 31 zusammengefasst.

Das literaturbasierte Wissen, welches sich weitestgehend auf Elektronen bezieht, wurde schließlich in Kap. 4 auf Ionen übertragen. Hierdurch ergibt sich ein theoretisches Modell für BIIT. Zunächst wurde der Zusammenhang zwischen BIIT und einer Bremsfeldmessung herausgearbeitet: Während bei letzterer aktiv die Bremsspannung U_{RF} an den Detektor angelegt wird, stellt sich die wirkende Oberflächenaufladung U_{surf} bei BIIT durch den Ionenstrahl selbst ein. Die Höhe von U_{surf} ergibt sich beim Modellsystem aus R_{ref} und dem Rückseitenstrom. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen auftreffenden und durch den Widerstand abfließenden Strom ein. Eine höhere Aufladung hat ein exponentielles Abfallen des auftreffenden Stroms zur Folge, woraus sich umgekehrt die Abhängigkeit zwischen U_{surf} und dem auftreffenden Blindstrom I_{input} ergibt, selbst wenn der Blindstrom viel größer als der Rückseitenstrom ist (siehe voriger Abschnitt). In erster Näherung wird erwartet, dass sich der Offset U_{offset} einer Kennlinie und der Knickpunkt U_{RF}^0 einer Bremsfeld-Kurve sich höchstens um 0.3 V unterscheiden. Wichtig ist hierbei, dass in beiden Fällen die bremsenden Oberflächen identisch sind (nämlich die metallische Detektorelektrode), was einen Transimpedanzverstärker mit anlegbarem Rückseitenpotential $U_{back} = U_{RF}$ erfordert (siehe Methodenentwicklung).

Anschließend wird ein thermodynamischer Ausdruck für den Spannungsoffset U_{offset} hergeleitet. Ein Ion kann nur dann die Oberfläche des Detektors nur dann erreichen und neutralisiert werden, wenn es nach der Emission eine Energie von $\tilde{\mu}_{ion,M}^D \left\{ +\Psi_{ion,M}^D \right\}$ besitzt. Ob analog zu Elektronen wirklich eine zusätzliche Barriere $\left\{ +\Psi_{ion,M}^D \right\}$ am Detektor auftritt, muss experimentell geprüft werden. Gesucht war im nächsten der

Zusammenhang der elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}_{ion,M}^i$ der Ionen auf Emittor- und Detektorseite und den Fermi-Energien $\tilde{\mu}_e^i$ von Emittor und Detektor. Hierzu wurden die oben genannten Zusammenhänge genutzt.

Zusammenfassend können zwei relevante thermodynamische Fälle eintreten (Abschnitt 4.2.5): Entweder bricht der Neutralisationsstrom exponentiell ein, wenn der Potentialunterschied $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E}$ zwischen dem Vakuum vor Emittor und Detektor null beträgt und eine weitere Oberflächenaufladung sich in einer wachsenden Energiebarriere am Detektor äußern würde. Alternativ kann der Ionenstrahl keine weitere Arbeit zum Aufladen der Oberfläche verrichten, sobald sich die elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}_{ion,M}^i$ der Ionen angeglichen haben, d.h. $\Delta\tilde{\mu}_{ion,M} = 0$. Als Spannungsoffset U_{offset} für den Fall $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$ ergab hierdurch

$$eU_{offset}^{(3)} = \Delta\Psi_e^{E-D} = \Psi_e^E - \Psi_e^D = -\Psi_{ion,M}^E - \Psi_e^D + \Delta_{ion}G^M + \Delta_{at}G_M^E \quad (4.37)$$

und für den Fall $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$

$$eU_{offset}^{(2)} = \Delta_R G^{atom} = \Delta\Psi_e^{E-D} + \Delta\Psi_{ion,M}^{E-D} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^E - \Delta_{ion}G^M - \Delta_{at}G_M^D \quad (4.36)$$

Es wird somit entweder nur die Volta-Spannung $\Delta\Psi_e^{E-D}$ beobachtet oder es wird zusätzlich die Differenz der ionischen Austrittsarbeiten $\Delta\Psi_{ion,M}^{E-D}$ beobachtet. Letzteres ähnelt einer elektromotorischen Kraft (EMK) und würde somit unter anderem das Reduktionspotential des Ions am Detektor beinhalten. Für die Unterscheidung beider Fälle muss sehr genau auf die Vorzeichen und die Indizes (Emittor oder Detektor) geachtet werden. Prinzipiell geht die Differenz aus Ionisationsenergie $\Delta_{ion}G^M$ und der ionischen Austrittsarbeit aus dem Emittor $\Psi_{ion,M}^E$ entweder positiv oder negativ in den Offset ein. Hinzu kommt die elektronische Austrittsarbeit von entweder Emittor oder Detektor und die Verdampfungsenthalpie vom jeweils anderen Bauteil. Konzeptionell problematisch ist, dass für die verwendeten Alumosilikat-Emittor $\Delta_{at}G_M^E$ keine gut definierte Größe ist und die elektronische Austrittsarbeit Ψ_e^E nicht bekannt ist. Die Verwendung eines Reinmetalls als Emittor wäre somit von Vorteil.

Am konkreten Beispiel eines Kaliumfilms auf Ni(110) wurde diskutiert, dass der Spannungsoffset eine zeitabhängige Größe sein wird. Unterhalb einer Monolage ist die Abscheidung des Alkalimetalls energetisch bevorzugt, sodass der Offset anfangs niedriger sein sollte. Ein ähnlicher Effekt ist als Unterpotentialabscheidung bekannt. Die Änderung in der elektronischen Austrittsarbeit Ψ_e^D während der Beschichtung ist mit 2.7 eV allerdings ungefähr doppelt so hoch wie die Änderung in $\Delta_R G^{atom}$ (1.7 eV).^[26] Da für

dieses System Literaturdaten vorliegen, bietet sich zukünftig ein entsprechend BIIT-Experiment $K^+@Ni(110)$ an.

14.2.2. Experimentelle Beobachtungen

Experimentell wurde der Spannungsoffset U_{offset} in dieser Arbeit mit Hilfe eines Modellsystems untersucht, welches der Autor entwickelt hat. Anders als bei einem Glas wurde hier erwartet und auch beobachtet, dass der gemessene Widerstand $R_{ref} \approx 3\text{ G}\Omega$ unabhängig von der Beschusszeit ist und somit in guter Näherung konstant. Hierdurch wurde eine Trennung von Oberflächeneffekten und der Modifikation des (Volumen)Widerstands möglich. Als Elektroden wurden 100 nm dicke Filme von Pt, Cu und Au auf einem sehr glatten D263T-Glassubstrat und eine polierte polykristalline Silberelektrode verwendet. Als Bombarder-Ionen kam primär K^+ und testweise auch Rb^+ und Cs^+ zum Einsatz. Bei letzteren beiden Ionen war die Temperatur der Elektrode mit 100°C oberhalb der erwarteten Sublimationstemperatur für metallisches Rb und Cs, während sie bei K mit 40°C unterhalb lag (Tab. 9.2 auf der Seite 184). Der Druck in der Kammer betrug zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ mbar und $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Es wurde beobachtet, dass der Spannungsoffset systematisch mit der Beschusszeit bzw. der abgeschiedenen Ladung steigt, bis er nach etwa 1.5 mC (Pt) bzw. 3 mC (Ag) einen Maximalwert erreicht. Dies entspricht 7 Monolagen an Kalium bzgl. der Packungsdichte an Platin sowie 16 Monolagen bzgl. Silber (vgl. Tab. 9.3 auf der Seite 190). Die Verschiebung betrug beim K^+ Bombardement $1.6 \pm 0.3\text{ V}$ für Pt (7 Messungen), $1.9 \pm 0.3\text{ V}$ für Ag (5 Messungen), $1.5 \pm 0.1\text{ V}$ für die einzige Au-Probe und $1.4 \pm 0.3\text{ V}$ für die beiden Kupferfilme. Die Höhe der Verschiebung scheint somit nicht vom Detektormaterial abzuhängen. Ein darauffolgendes Erhitzen der Elektrode auf 260°C und somit ein Verdampfen des Alkalimetallfilms änderte den Spannungsoffset nicht. Dies implizierte, dass das Detektormaterial keinen Einfluss auf den Spannungsoffset hat.

Dem widersprach jedoch, dass der Spannungsoffset am Anfang des Experiments proportional zur elektronischen Austrittsarbeit des Materials zu sein scheint: $U_{offset}(t = 0) = (7 \pm 1)\text{ V} - (1 \pm 0.2) \cdot \Psi_e^D$. Unabhängig vom Anfangsmaterial ist für $t \rightarrow \infty$ zu erwarten, dass ein dicker Kaliumfilm beschossen wird und damit der erhaltene Spannungsoffset unabhängig vom Anfangsmaterial ist. Wie durch obige nahezu konstante Verschiebung impliziert, sind jedoch die Sättigungsoffsets nicht konstant. Es wurde somit nicht der erhoffte, definierte Endzustand erreicht.

Um zu klären, ob das Detektormaterial einen Einfluss hat oder nicht, wurde ein Messaufbau mit zwei Elektroden und einem Motor verwendet. Es wurde eine Cu- und eine Pt-Elektrode mit K^+ beschossen. Es zeigte sich, dass der Spannungsoffset anfangs

identisch und somit unabhängig vom Detektormaterial ist. Nachdem die Pt-Elektrode für längere Zeit (19 h und 16 h) beschossen wurde, ist deren Spannungsoffset wie zuvor gestiegen, während der der Kupferelektrode konstant blieb bzw. sogar gesunken ist. Die abgeschiedene Schicht hat somit im Gegensatz zum darunterliegenden Metall scheinbar einen Einfluss auf den Offset. Hierdurch entsteht ein Widerspruch, welcher nicht gelöst werden konnte.

Um zusätzliche Daten für einen Vergleich mit dem von Autoren aufgestellten Theoriemodell zu haben, wurden die Messdaten für die Variation des Emittormaterials durch S. Schuld hinzugezogen.^[78,79] Es handelte um Bremsfeld-Messungen $I(U_{RF})$ mit einem Netz und Messungen $I(U_{rep})$ für sehr niedrige Repellerspannungen. Beide Datensätze für Li^+ aus Spodumen wurden neu analysiert.

Im Falle der Bremsfeldmessungen zeigte sich aufgrund der theoretischen Neuinterpretation der Daten ein Spannungsoffset von etwa $1.89 \pm 0.07 \text{ V}$ (Knickpunkt U_{RF}^0) statt dem publizierten Wert von $1.7 \pm 0.1 \text{ V}$ (Wendepunkt der Kurve). Es handelt sich nach Ansicht des Autors um den Offset zwischen dem Emitter und dem bremsenden Netz, und nicht der dahinterliegenden Detektorelektrode. Die Bremsfeldmessungen für Li^+ zeigen wie Kurven für Elektronen einen eindeutigen exponentiellen Abfall des Stroms mit der Bremsspannung U_{RF} . Dies bestätigt die Annahme des theoretischen Modells, dass sich Ionen und Elektronen in einem solchen Experiment gleich verhalten. Aufgrund der Verwandtschaft von Bremsfeldmessungen und BIIT konnte somit auch eine Aussage über BIIT-Experimente gewonnen werden. Eine genaue Analyse der Daten zeigt, dass die Steigung der Bremsfeldkurve $I(U_{RF})$ für 1060 K heiße Li^+ zu niedrig ist und aus dem exponentiellen Abfall stattdessen eine Temperatur von 1600 K bis 2000 K erhalten wird. Es wurde gezeigt, dass eine Verteilung von Austrittsarbeiten die zu niedrige Steigung erklären kann.

Bei der Variation der Repellerspannung ergab die Neuinterpretation der Messdaten auf Basis der entwickelten Theorie einen Offset von ca. 3.8 V statt dem hierzu publizierten Wert von 1.7 V, der sich aus Anwendung der Child-Langmuir-Gleichung ergab. Nach Ansicht des Autors ist bei dem Messaufbau nicht eindeutig klar, zwischen welchem Bauteil und dem Emitter der erhaltene Offset wirkt: Ob nun die Detektorelektrode aus Stahl einfließt oder eines der drei Netze im Strahlengang. Die Neuanalyse zeigte auch, dass die Messkurven der drei niedrigsten Emittortemperaturen sehr wahrscheinlich nicht raumladungslimitiert sind. Durch die genaue theoretische Behandlung des Problems in Abschnitt 3.6 wurde daher gezeigt, dass die Anwendung der Child-Langmuir-Gleichung auf das betrachtete Problem mit großer Vorsicht zu erfolgen hat.

Auf Basis der Bremsfeldmessungen wurde durch S. Schuld eine empirische Beziehung für den Offset aufgestellt. Es zeigte sich, dass der Spannungsoffset steigt, wenn sich durch Wechsel des Metallions die ionische Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$ des Emitters erhöht und folgende Beziehung das Verhalten quantitativ gut beschreibt:

$$eU_{offset}^{RF} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^{Mo} - \Delta_{ion}G^M \quad (4.35)$$

Die erneute Analyse zeigte, dass die Differenz aus ionischer Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$ und Ionisationsenergie $\Delta_{ion}G^M$ für die Alumosilikate $MA\text{Si}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ nahezu konstant ist, d.h. der Spannungsoffset sinkt auch mit steigender Ionisationsenergie des Alkalimetalls M (Abb. 10.8 auf der Seite 221).

Wird diese Differenz $\Delta_{ion}G^M - \Psi_{ion,M}^E$ oder die ionische Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$ zum gemessenen Offset addiert, so ergibt sich eine näherungsweise konstante Größe. Auffällig war, dass somit nicht eindeutig ist, mit welchem Vorzeichen $\Psi_{ion,M}^E$ in den Spannungsoffset eingeht. Aufschluss könnte eine Messung des Offsets als Funktion des Feldes vor dem Emitter bringen, da so durch den Schottky-Effekt die Austrittsarbeit $\Psi_{ion,M}^E$ reduziert wird und deren Vorzeichen eindeutig bestimmbar wird. Eine Unterscheidung der beiden thermodynamischen Fälle $q\Delta\varphi_{vac}^{D-E} = 0$

$$eU_{offset}^{(3)} = \Delta\Psi_e^{E-D} = \Psi_e^E - \Psi_e^D = -\Psi_{ion,M}^E - \Psi_e^D + \Delta_{ion}G^M + \Delta_{at}G_M^E \quad (4.37)$$

und $\Delta\tilde{\mu}_{ion,K} = 0$

$$eU_{offset}^{(2)} = \Delta_R G^{atom} = \Delta\Psi_e^{E-D} + \Delta\Psi_{ion,M}^{E-D} = \Psi_{ion,M}^E + \Psi_e^E - \Delta_{ion}G^M - \Delta_{at}G_M^D \quad (4.36)$$

war auf Basis der hier vorliegenden Daten nicht möglich. Die Datenlage ist hierzu nicht eindeutig genug. So konnte experimentell gezeigt werden, dass der Spannungsoffset systematisch mit der Beschusszeit bzw. abgeschiedenen Ladung steigt, jedoch ist experimentell nicht klar, ob der Anfangsoffset vom Detektormaterial abhängt oder nicht. Um die Gültigkeit des Modells zu beweisen und herauszufinden, welcher der beiden thermodynamischen Fälle eintritt, wird ein Reinmetall-Emitter mit dahinter geschaltetem Massefilter empfohlen (vgl. [29]). Idealerweise wird als Detektor ein Material (z.B. Wolfram) verwendet, welches leicht in-situ zu reinigen ist und eine zweite Methode (z.B. Elektronen-RFEA) um die Reinheit der Oberfläche abzufragen. Des Weiteren wird eine Verbesserung der Vakuumbedingungen auf Ultrahochvakuum empfohlen, welche den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte.

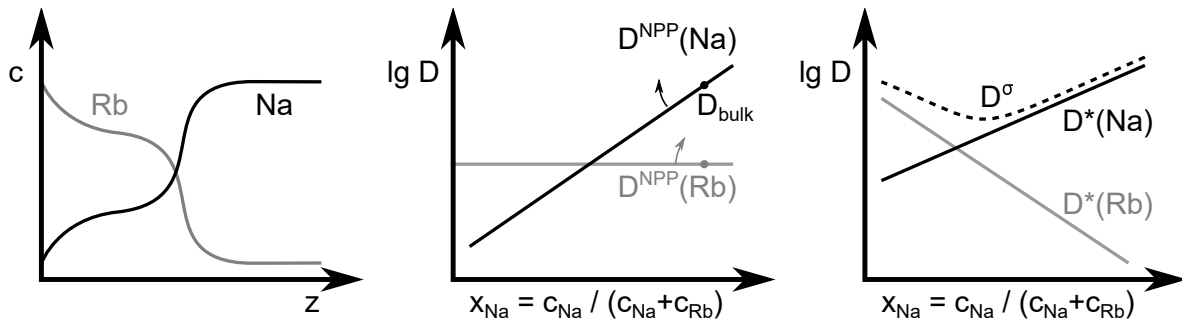


Abbildung 14.2.: Schematische Darstellung eines Elektrodifusionsprofils, der daraus extrahierten NPP-Diffusionskoeffizienten D^{NPP} und der für dasselbe Glas bekannten Leitfähigkeits- D^σ und Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* .

14.3. Analyse von Elektrodifusionsprofilen und Überprüfung des NPP-Modells

Als dritter und letzter Schwerpunkt der Arbeit wurden mit der BIIT-Methode Elektrodifusionsprofile in zwei unterschiedlichen Glassystemen erzeugt und analysiert: In den Calciumphosphatgläsern Ca30-K und Ca30-Rb ($0.25 \text{ M}_2\text{O} \cdot 0.30 \text{ CaO} \cdot 0.45 \text{ P}_2\text{O}_5$ mit $M = \text{K, Rb}$) und dem Alkaliboratglas 16Na04Rb80B ($0.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.04\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$). Die Messung der Konzentrationsprofile erfolgte mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und die numerische Modellierung auf Basis der Nernst-Planck- und Poisson-Gleichung (NPP).

Dem zugrunde lag die Beobachtung, dass bei der Verdrängung eines Alkaliions (z.B. Na^+) durch ein anderes (z.B. Rb^+) der Diffusionskoeffizient D_i^{NPP} von einer der beiden Ionensorten tiefen- bzw. konzentrationsabhängig ist, während der des anderen konstant erscheint (Abb. 14.2). Aus Tracer-Diffusions-Studien zum Mischalkaliefekt ist jedoch bekannt, dass beide D_i^* konzentrationsabhängig sind und die Diffusion einer Alkalispezies umso leichter fällt, je mehr von ihr bereits im Glas enthalten ist (Abschnitt 5.2). Im Vergleich hierzu lässt sich aus der Leitfähigkeit σ desselben Mischalkali-Glases nur ein einzelner Diffusionskoeffizient D^σ gewinnen, welcher sich von D_i^* unterscheidet und deren Verhältnis $H_R = \langle D^* \rangle / D^\sigma < 1$ als Haven-Verhältnis bekannt ist. Der Unterschied dieser Größen wurde daher in Kapitel 2 besprochen.

Daher stellt sich die Frage, ob immer einer der Diffusionskoeffizienten konstant erscheint und wenn ja welcher, und wie diese Konstanz zu erklären ist oder ob die NPP-Analyse möglicherweise nicht sensitiv auf die zweite Konzentrationsabhängigkeit ist (Kapitel 13). Damit verknüpft ist die fundamentale Frage, welche physikalische Aussage-

kraft der NPP-Diffusionskoeffizient D^{NPP} besitzt: Handelt es sich um eine Art D^σ , D^* oder eine Mischung aus beidem?

Weiterhin wurden bei der Untersuchung der Alkali-Boratgläser erstmals sowohl konzentrationen- als auch temperaturabhängige NPP-Diffusionskoeffizienten gewonnen. Es wurde daher geprüft, ob die erhaltenen Messgrößen selbstkonsistent zueinander sind: Stimmt die im SIMS-Profil gefundene Ladung Q_{SIMS} mit der überein, die gemäß Strom-Zeit-Kurve Q_{BIIT} eingetragen wurde? Lassen sich die untersuchten vier Boratglasproben mit einem vergleichbaren Satz an Parametern modellieren? Und ändern sich die Parameter monoton mit der Temperatur bzw. zeigen sie möglicherweise sogar Arrhenius-Verhalten?

Als letzter Aspekt wurden auch die Fehlergrenzen dieser Methode untersucht. Ein besonderer Fokus wurde darauf gelegt, wie sich die Annahmen auswirken, die bei der Umrechnung von SIMS-Daten in Konzentrationsprofile getroffen werden müssen (Abschnitt 12.5). Der Einfluss auf die erhaltenen Diffusionskoeffizienten D^{NPP} wurde in Kapitel 13 diskutiert.

14.3.1. Welcher Diffusionskoeffizient ist konstant?

Zusammenfassend ließ sich bisher immer beobachten, dass der Diffusionskoeffizient des größeren der beiden Alkaliionen erscheint. Dies wurde vor dieser Arbeit bei K@Ca30-Na^[74] ($D_K = const$) und in einer parallel laufenden Doktorarbeit bei Cs@D263T^[57] ($D_{Cs} = const$, D_{Na} und D_K variabel) beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass dieses Phänomen auch bei Beschuss von Mischalkali-Boratgläsern auftritt: Rb@16Na04Rb80B mit $D_{Rb} = const$. Es wäre möglich gewesen, dass immer das Bombarder-Ion (K^+ , Cs^+ , Rb^+) den konstanten Diffusionskoeffizienten zeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Kreuzexperiment^[10] K@Ca30-Rb vs. Rb@Ca30-K durchgeführt, bei welchem das Bombarder-Ion und das native Ion im Glas vertauscht wurde. In beiden Fällen ergab sich, dass der Diffusionskoeffizient von Rubidium konstant angenommen werden kann und das Phänomen daher mit der Alkalispezies zusammenhängt und nicht davon abhängt, ob sie der Bombarder ist.

14.3.2. Ist das NPP-Modell empfindlich für die zweite Konzentrationsabhängigkeit? Welche physikalische Bedeutung hat D^{NPP} ?

Für die Boratgläser wäre auf Basis der Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* erwartet worden, dass D_{Rb}^{NPP} nicht konstant ist, sondern von der Zusammensetzung $x_{Na} = n_{Na}/(n_{Na} + n_{Rb})$ abhängt. Daher wurde am Beispiel der Boratgläser geprüft, wie die berechne-

ten Elektrodifusionsprofile von den Eingangsparametern abhängen und ob die NPP-Analyse möglicherweise nicht sensitiv auf die zweite Konzentrationsabhängigkeit ist.

Hierzu wurde zunächst die Konzentrationsabhängigkeit a_{Na} verändert, während das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\frac{D_{Rb}}{D_{Na}}(x_{Na})$ und damit auch die Summe beider Konzentrationsabhängigkeiten $a_{Na} + a_{Rb}$ konstant gehalten wurde. Dies entspricht einem Drehen der Geraden $D_i^{NPP}(x_{Na})$ in Abb. 14.2 um die Volumendiffusionskoeffizienten $D_{Na}(x_{Na} = 80\%) \approx D^\sigma(80\%)$ bzw. $D_{Rb}(x_{Na} = 80\%)$, sodass sich beispielsweise ein Verlauf ähnlich wie $D^\sigma(x_{Na})$ ergibt (vgl. Abb. 12.21 auf der Seite 281).

Die erhaltenen Elektrodifusionsprofile waren einander sehr ähnlich (Abb. 13.1 auf S. 290), obwohl sich die absoluten Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Konzentrationen x_{Na} um Größenordnungen geändert haben. Der wesentliche Unterschied zwischen den Profilen war, dass die Profilfront flacher wurde und die Natriumverarmung direkt an der Oberfläche verschwand, wenn die absoluten Diffusionskoeffizienten erhöht wurden.

Die Erklärung hierfür ist, dass mit steigenden absoluten Diffusionskoeffizienten die Verdrängungszone relativ zum Volumen zunehmend leitfähiger wurde. Damit sank der Potentialabfall über die Zone und damit der Migrationsanteil am Transport: Die zunehmend bedeutendere Diffusion der Teilchen verhindert es so, dass ein all zu hohes Konzentrationsgefälle auftritt und damit z.B. eine steile Profilfront. Dies bedeutet außerdem, dass eben jene zwei Profilsteigungen entscheidend dafür sind, wie die Ausrichtung der Geraden in Abb. 14.2 ist und wie groß die gewonnenen absoluten Diffusionskoeffizienten (für niedrige x_{Na}) sind. Da die Oberflächenrauheit die Schärfe von Kanten bei ToF-SIMS-Messungen limitiert, hat dies zur Folge, dass bei in Wirklichkeit sehr steilen Fronten eine Rotation im Uhrzeigersinn auftritt und damit zu hohe D_i und zu niedrige a_{Na} erhalten werden. Das Ausmaß, mit dem der Rückseitenstrom mit der Zeit abfällt, kann ein weiteres Indiz dafür liefern, wie hoch die absoluten D^{NPP} in der Verarmungszone sein müssen: Ein starker Abfall deutet auch eine Verarmungszone hohem Widerstand und somit niedrigen Diffusionskoeffizienten hin.

Diese Analyse zeigte bereits, dass der konstante Diffusionskoeffizient D_{Rb} möglicherweise nicht überbewertet werden sollte. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Summe $a_{Na} + a_{Rb}$ für die qualitative Profilform verantwortlich ist (z.B. dem Vorliegen eines Plateaus). Wird a_{Rb} variiert und damit D_{Rb} bei niedrigen x_{Na} höher, so verschiebt sich im Wesentlichen das Natriumplateau wie zu erwarten nach oben, ohne dass sich die Steigung der Profilfront verändert (Abb. 13.6 auf der Seite 298). Wird a_{Na} hingegen verändert und damit Na^+ bei niedrigen x_{Na} mobiler, so verschwindet das Plateau, die Front wird flacher und das Profil verwandelt sich in ein Rechteck-Profil (Abb. 13.7).

Hieraus folgte, dass die beiden Diffusionskoeffizienten D_{Na} und D_{Rb} offenbar nicht gleichwertig sind. Im nächsten Schritt wurden daher in der NPP-Simulation testweise D_i^σ für die Migration und D_i^* für die Diffusion getrennt definiert, anstatt wie hierbei üblich einen gemeinsamen Wert $D^{NPP} = D^* = D^\sigma$ anzunehmen ($H_R = 1$). Für D_i^σ wurden die ursprünglichen NPP-Diffusionskoeffizienten verwendet, während für D_i^* die Tracer-Diffusionskoeffizienten aus der Literatur genommen wurden (Abschnitt 13.2). Das so erhaltene Elektrodifusionsprofil unterschied sich nur geringfügig vom klassischen, was zunächst auf die geringe Bedeutung der Diffusion zurückgeführt wurde. Wenn die Diffusion für Rubidium vernachlässigt wird ($D_{Rb}^* = 0$), änderte sich das berechnete Profil nicht, während ein Vernachlässigen von D_{Na}^* zu einem näherungsweise rechteckigen Profil führte.

Für das Elektrodifusionsprofil spielt somit nur die Diffusion des mobileren der beiden Ionen eine Rolle, während keine Empfindlichkeit für das langsamere vorliegt. Trotzdem geht über das Verhältnis $\frac{D_{Rb}}{D_{Na}}(x_{Na})$ ein zweiter, relativer Migrationskoeffizient ein, wenngleich erinnert sei, dass sich aus der Gleichstromleitfähigkeit nur ein einziger Diffusionskoeffizient $D^\sigma(x_{Na})$ für die Migration ergibt.

Insgesamt ist der NPP-Diffusionskoeffizient D^{NPP} somit dominiert durch D^σ , jedoch ist die Diffusion D^* des schnelleren Ions nicht vernachlässigbar. D^{NPP} ist somit bei den gewählten Bombardementbedingungen eine Mischgröße. Zu beachten ist hierbei, dass sich in der Verdrängungszone die Zusammensetzung stark ändert - anders als bei der Messung von D^* , wo die Diffusion von Spuren eines Radiotracer in einer konstanten Matrix ($\frac{d\mu_0}{dx} = 0$) und in Abwesenheit eines elektrischen Feldes ($\frac{d\varphi}{dx} = 0$) betrachtet wird. Daher ist zu erwarten, dass neben der Diffusion mit $k_B T \frac{d \ln(a)}{dx} \approx \frac{k_B T}{c} \frac{dc}{dx}$ und der Migration mit $q \frac{d\varphi}{dx}$ noch eine dritte thermodynamische Triebkraft in den Teilchentransport hineinspielt: Die veränderten Bindungsverhältnisse durch die Zusammensetzungsänderung, abgebildet durch den Gradienten im chemischen (Standard)Potential $\frac{d\mu_0}{dx}$ (vgl. Abschnitt 2.4).

Durch die mögliche Rotation von $D_i^{NPP}(x_{Na})$ wurde gezeigt, dass nicht zwangsläufig einer der beiden Koeffizienten konstant ist, sondern dies wahrscheinlich dadurch zustande kommt, dass so ein freier Anpassungsparameter weniger vorliegt und die Analyse nicht sensitiv genug auf die getrennten Konzentrationsabhängigkeiten a_{Na} oder a_{Rb} ist. Auf eine Änderung des Verhältnisses $\frac{D_{Rb}}{D_{Na}}(x_{Na})$ und der Summe $a_{Na} + a_{Rb}$ hingegen reagiert die Simulation sehr deutlich. Auf Basis des obigen Kreuzexperiments wäre daher zu erwarten, dass bei einem Experiment Cs@Ca30-Rb der Caesium-Diffusionskoeffizient konstant erscheint und der von Rubidium konzentrationsabhängig,

während bei K@Ca30-Rb wie demonstriert D_{Rb} als konstant angenommen werden kann und D_K variabel ist.

14.3.3. Selbstkonsistenz und Fehlergrenzen der BIIT-NPP-Methode

In dem Kreuzexperiment K@Ca30-Rb vs. Rb@Ca30-K konnte gezeigt werden, dass im Falle eines homogenen Beschusses der Glasoberfläche die im Profil wiedergefundene Ladung Q_{SIMS} an Kalium nur um 10% über der Ladung Q_{BIIT} liegt, die sich aus der Integration der Strom-Zeit-Kurve ergibt. Wird hingegen ein konstanter Rückseitenstrom basierend auf der Anfangsleitfähigkeit des Glases angenommen, so ist die Abweichung zwischen $Q_{\sigma t} = U_{rep}\sigma t$ und Q_{SIMS} sogar nur 5%. Wurde die beschossene Fläche inhomogen bestrahlt ($I_{back} \ll U_{rep}\sigma$), so hing die Profiltiefe vom Ort ab und es war die Aufnahme zusätzlicher SIMS-Profile nötig, um das tiefste zu finden. Die Ladung Q_{SIMS} in diesem Profil war nur 6% niedriger als $Q_{\sigma t}$, während sie wie zu erwarten doppelt so hoch war wie das Integral der Strom-Zeit-Kurve Q_{BIIT} . Die zur Bestimmung von Q_{SIMS} nötige Normierung der SIMS-Messdaten und deren Umrechnung in Konzentrationsprofile führte somit zu einer sehr guten Übereinstimmung, was für die Korrektheit der Normierung spricht.

Während inhomogener Beschuss in der Regel unerwünscht ist, da sie die Oberflächenaufladung dann von Ort zu Ort unterscheidet und keinen konstanten, bekannten Wert besitzt, stellt dies jedoch umgekehrt auch eine interessante Möglichkeit dar: In einem einzelnen BIIT-Experiment werden hierdurch im selben Glas und bei derselben Temperatur verschieden hohe Potentialgradienten erzeugt. Aus dem Quotienten von Q_{SIMS} und $Q_{\sigma t}$ ergibt sich für jedes einzelne Profil, wieviel Prozent der Repeller-Spannung dort als Oberflächenpotential vorlag. Durch Vergleich der erhaltenen NPP-Diffusionskoeffizienten kann die Feldabhängigkeit von D^{NPP} untersucht werden.

Es konnte in dem Kreuzexperiment weiterhin demonstriert werden, was passiert, wenn ein tendenziell mobiles Fremdion (K^+) auf ein Glas mit einem immobileren nativen Ion (Rb^+) geschossen wird: Die Profilfront wird flach und es werden maximal 60% des Nativions verdrängt. Bei Rb@Ca30-K hingegen ist die Profilfront steil und mehr als 80% des nativen Kaliums wird verdrängt. Allein diese Beobachtung erlaubte es somit, qualitativ die Diffusionskoeffizienten D_K und D_{Rb} abzuschätzen. In der Modellierung zeigte sich, dass in beiden Fällen D_{Rb} konstant angenommen werden kann, während D_K konzentrationsabhängig ist und sich qualitativ bei beiden Gläsern ähnelt. Die quantitativen Abhängigkeiten unterschieden sich jedoch etwas zwischen beiden Gläsern, weswegen vermutet wird, dass der durchgeführte Ionenaustausch bei Temperaturen weit unterhalb der Glastemperatur nicht zu Gläsern mit identischen Eigenschaften führt.

In Hinblick auf die Normierung bei den Calciumphosphatgläsern wurde dort das Fremdionensignal normiert, indem angenommen wurde, dass in einem bestimmten Tiefenintervall genau so viel Fremdion eingetragen wurde wie natives Ion verdrängt wurde. Wurden beide Ionensignale addiert, so beträgt ihre Summe über nahezu die ganze Profiltiefe eins (d.h. der Bulkkonzentration des nativen Ions). Es liegt somit ein 1:1 Austausch der Alkaliionen vor, was bedeutet, dass sich beide Ionensorten mindestens einen Teil der vorhandenen Plätze im Glasnetzwerk teilen, wodurch sie auch einen Teil der Transportpfade gemeinsam nutzen müssen. Die Anwesenheit des jeweils anderen Ions stört so den Transport, wodurch sich die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ergibt (Mischalkaliefekt, vgl. Kapitel 5).

Der scheinbare Überschuss an Ladung nahe der Oberfläche konnte quantitativ durch eine Bewegung von Ca^{2+} erklärt werden, sodass Elektroneutralität im modifizierten Glas gegeben ist. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass Ca^{2+} zu stark gebunden und daher immobil ist. Ein späteres Elektropoling-Experiment durch J. Zakel an dem Glassystem bestätigte die hier beobachtete Ca^{2+} -Bewegung bei hohen elektrischen Feldern.^[102] Weiterhin wurde hier angenommen, dass der Glasanfang bei 50% des Phosphorsignals liegt.

Diese erfolgreiche Normierungsmethode wurde mithilfe der Alkaliboratgläser genauer überprüft, in denen nur zwei statt drei mobiler Ladungsträger vorliegen und das Bombarderion Rb^+ bereits zu Beginn des Experiments im Glas vorkam. Da nun beide Alkaliionen Na^+ und Rb^+ eine bekannte Volumenkonzentration besaßen, konnten die SIMS-Signale auf diese Weise normiert werden. So konnte überprüft werden, ob der obige Ansatz über die verdrängte Ladung zum selben Konzentrationsprofil führt wie eine Normierung über die Volumenskonzentrationen. Analog zu den Calciumphosphatgläsern wurde erwartet, dass sich die Konzentrationen der Alkaliionen auf eins ergänzen (d.h. 1:1 Austausch vorliegt) und das B^+ -Signal als Indikator für den Glasbildner B_2O_3 über die ganze Profiltiefe näherungsweise konstant ist. Der anfängliche Signalanstieg in B^+ sollte den Glasanfang markieren. Außerdem sollte die im Profil gefundene Ladung Q_{SIMS} entweder näherungsweise der gemessenen Ladung Q_{BIIT} oder der abgeschätzten Ladung $Q_{\sigma t} \geq Q_{\text{BIIT}}$ entsprechen.

Stattdessen wird bei den Boratgläsern systematisch beobachtet, dass das B^+ -Signal zunächst ansteigt, dann ein Plateau im Bereich der Verdrängungszone zeigt und danach erst einen konstanten Volumenswert erreicht (Abb. 12.8 auf der Seite 257). Anders als Ca^{2+} sollte das Kovalent im Glasnetzwerk gebundene Bor nicht mobil sein. Für das P^+ -Signal (als Indikator für P_2O_5) wurde durch A. Hein bei den Calciumphosphatgläsern^[31] beobachtet, dass bei einer ToF-SIMS Messung im Bereich der Verdrängungszone

stattdessen mitunter PO_x^+ detektiert wurde und somit das niedrige Signal für den Glasbildner erklärt werden konnte, indem er als andere Spezies detektiert wird. Die Signale von BO_x^+ hingegen zeigten einen Parallelverlauf zum B^+ -Signal (Abb. 12.12), sodass diese Erklärung hier nicht zutrifft. Als Glasanfang wurde in der Regel die Position gewählt, bei welcher 50% des vorderen Anstiegs des Borsignals erfolgt ist. Werden stattdessen 5% bzw. 90% des Signals gewählt, so ergibt sich im ungünstigsten Fall (180 °C Pos C) eine um 10% höhere oder 15% niedrigere Ladung im Profil, wodurch sich die Volumendiffusionskoeffizienten $D_{i,prop}$ (80%) um denselben Faktor ändern (Abschnitt 13.3.3).

In der Verdrängungszone wurden bis zu 90% der Natriumionen durch Rubidium ersetzt. Dies entspricht einem starkem Wechsel der Zusammensetzung x_{Na} der Glasmatrix in diesem Bereich. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit bei ToF-SIMS von der Zusammensetzung der Matrix abhängt (vgl. Abschnitt 6.2.4), könnte dies den scheinbaren Mangel an Bor erklären. Unter Verwendung von Gläsern von 00Na20Rb80B bis 20Na00Rb80B wurde die relative Nachweiswahrscheinlichkeit von Bor gegenüber den Alkaliionen als Funktion der Zusammensetzung gemessen (Abschnitt 12.5.2.1). Dies führte allerdings nicht zu einem eindeutigen Zusammenhang, der es erlaubt hätte, diese Abhängigkeit aus den gemessenen Elektrodifusionsprofilen $\text{Rb}^+@16\text{Na}04\text{Rb}80\text{B}$ herauszurechnen. Es musste daher für die NPP-Analyse angenommen werden, dass sich das Glasnetzwerk und damit die Zahl der Kationenlücken nicht verändert hat.

Anders als bei den Calciumphosphat-Gläsern wurde das Rubidium-Signal hier nun über die Volumenskonzentration skaliert und damit unabhängig von dem Natriumsignal im Volumen. Der (tiefenunabhängige) Skalierungsfaktor ergab sich somit nicht durch einen Ladungsvergleich, sondern aus der Stöchiometrie des Glases. Bei den Boratgläsern wird beobachtet, dass die Alkaliionendichten nicht konstant eins (d.h. $n_{Na,bulk} + n_{Rb,bulk}$) ergibt, sondern wie im Borsignal ein Plateau im Bereich der Verdrängungszone auftritt. Die Höhe dieses Plateaus (0.55 bis 0.9) zeigte jedoch keine Korrelation zu der Plateauhöhe im Borsignal.

Da eine Abweichung von eins der Elektroneutralität des Glases nach einem Ionenaustausch widerspricht, musste für die Modellierung der Gläser angenommen werden, dass auch hier eine 1:1-Ersetzung der Alkaliionen stattfand. Der scheinbare Mangel an Alkaliionen wurde dadurch ausgeglichen, dass die Signalspuren durch ihre Summe dividiert wurden. Im ungünstigsten Fall (160 °C Pos. D) sank hierbei die verdrängte Ladung im Tiefenprofil $Q_{SIMS}(Na)$ um 82% (Abschnitt 13.3.1). Hierdurch sanken beide $D_{i,prop}^{NPP}$ im Volumen um denselben Faktor und a_{Na} stieg um 41%.

Die Ladungsmenge Q_{SIMS} im Profil konnte dann mit der Ladungsmenge gemäß der Strom-Zeit-Kurve $Q_{BIIT} = \int I_{back} dt$ verglichen werden. Da der Rückseitenstrom wäh-

rend des Beschusses nur gering von dem Blindstrom abhing (Abb. 12.7), wurde für die vier genauer analysierten Gläser erwartet, dass der Beschuss homogen war und in guter Näherung $Q_{SIMS} = Q_{BIIT}$ gilt. Stattdessen wurde beobachtet, dass $Q_{SIMS}(Na)$ je nach Normierung zwischen 80% und 170% von Q_{BIIT} beträgt: Im Mittel wurde 20% mehr Ladung verdrängt als nach Strom-Zeit-Kurve eingetragen wurden (Tab. 12.5). Dies bedeutet, dass das Natriumsignal in der Verdrängungszone niedriger ist als zu erwarten wäre, was mit einer reduzierten Nachweiswahrscheinlichkeit zusammenhängen könnte. 8% des Ladungsüberschusses könnten darüber erklärt werden, dass die Teilchenzahl-dichte aufgrund der Glaszusammensetzung und Glasdichte um denselben Faktor niedriger sein könnte. Eine weitere mögliche Ursache für die Abweichung könnte eine nicht konstante Sputterraten während der SIMS-Messung sein.

Es wurde gezeigt, dass bei gegebenen Diffusionskoeffizienten D^{NPP} die Teilchenzahl-dichte im Glas keinen Einfluss auf die Profilform hat (Abschnitt 13.3.2), da hierdurch die Ladung im Profil sinkt, aber gleichzeitig der Rückseitenstrom I_{back} . Insbesondere im Vergleich der Gläser untereinander ist diese Abweichung somit vernachlässigbar. Um die Diskrepanz zwischen Q_{SIMS} und Q_{BIIT} zu beseitigen, wurde angenommen, dass beide Größen gleich hoch sein müssen (homogener Beschuss). Hierzu wurde die Ortsachse z mit deren Verhältnis multipliziert, sodass für die neu berechnete Ortsachse z_Q gilt $Q_{SIMS} = Q_{BIIT}$. Wird diese Umskalierung nicht durchgeführt, so steigen die modellierten Volumendiffusionskoeffizienten $D_{i,prop}(80\%)$ um 18% bis 60%. Diese Annahme und die 1:1-Ersetzung sind die höchsten Fehlerquellen in D^{NPP} , während die genaue Lage des Glasanfangs mit 10% Fehler vernachlässigbar ist.

Zuletzt soll die Konsistenz zwischen den Boratgläsern betrachtet werden. Da am Beginn jedes Langzeitbombardements die Leitfähigkeit des Glases bei der gegebenen Temperatur gemessen wurde, konnte gezeigt werden, dass diese Leitfähigkeiten sehr gut mit der gezielten Arrhenius-Messung übereinstimmen und maximal 10% Schwankung auftreten. Die bombardierten Gläser derselben Charge sind somit in der Praxis identisch. Im Vergleich zu den Literaturwerten des Glassystems war die absolute Leitfähigkeit um etwa 15% erhöht und die Aktivierungsenergie mit 1.115 ± 0.009 eV bzw. 1.145 ± 0.015 eV etwas niedriger als der Literaturwert von 1.183 eV. Da das untersuchte Glas nach dem Schneiden ein zweites Mal getempert wurde und letztere Abweichung im Rahmen der typischen Genauigkeit von PT100 Widerstandsthermometern liegt, handelt es sich hierbei um eine gute Übereinstimmung. Die untersuchten Gläser entsprachen somit näherungsweise den Gläsern aus der Literatur.

Unter den gemachten Annahmen wurden die Elektrodifusionsprofile der Boratgläser modelliert. Es wurde hierbei gezielt versucht, so wenig freie Parameter wie möglich

zur Anpassung zu verwenden. Daher wurde statt der vorher üblichen Sigmoidfunktion $D_i(x_i)$ stattdessen erstmals eine einfache Exponentialfunktion für die Konzentrationsabhängigkeit verwendet (Abschnitt 12.6.1). Eine gute Anpassung des Modells an die SIMS-Daten wird bereits erreicht, wenn der Diffusionskoeffizient von Rubidium als unabhängig von der Konzentration und für alle Gläser dieselbe Konzentrationsabhängigkeit für Natrium $a_{Na} = 12$ angenommen wird. Für ein individuelles Glas lag somit nur ein einziger, völlig freier Parameter $D_{Rb}(x_{Rb}) = \text{const}$ vor.

Beide NPP-Diffusionskoeffizienten $D_{Na}(x_{Na} = 80\%)$ und $D_{Rb} = \text{const}$ zeigen Arrhenius-Verhalten, wobei sich dies bei Natrium allein schon durch die Normierung der Profilfaltung auf Q_{BIIT} ergab: Die Aktivierungsenergie für Natrium stimmt daher $E_{act}(D_{Na}(80\%)) = 1.115 \pm 0.033 \text{ eV}$ gut mit der aus den Leitfähigkeitsmessungen überein ($E_{act}(\sigma, \text{Cs}^+ - \text{Arrhenius}) = 1.115 \pm 0.009 \text{ eV}$ bzw. $E_{act}(\sigma, \text{IvsU vor LTB}) = 1.105 \pm 0.032 \text{ eV}$). Der Rubidiumdiffusionskoeffizient zeigt mit $E_{act}(D_{Rb}) = 1.285 \pm 0.182 \text{ eV}$ (bzw. $E_{act}(D_{Rb}) = 1.029 \pm 0.280 \text{ eV}$ ohne 140°C) eine Aktivierungsenergie, die ähnlich dem von Natrium ist und kleiner ist als bei Tracer-Diffusions-Experimenten (ca. 1.4 bis 2.2 eV). Dass die Konzentrationsabhängigkeit a_{Na} in allen Profilen gleich angenommen werden kann und der Diffusionskoeffizient von Rubidium trotzdem Arrhenius-Verhalten zeigt bedeutet anders ausgedrückt, dass die gemessenen temperaturabhängigen Elektrodifusionsprofile sehr ähnlich und gut miteinander kompatibel sind.

Eine Ausnahme stellt das Profil bei 140°C dar, welches sich qualitativ von den Profilen bei 160°C , 180°C und 200°C unterscheidet: Er weist an der Oberfläche keine Natriumverarmung auf (hohe D_i), gleichzeitig aber eine steile Profilfront (niedrige D_i). Aus der obigen Analyse des NPP-Modells wird deutlich, dass in diesem Profil somit ein Widerspruch vorliegt, der nur durch Annahme weiterer freier Parameter modelliert werden kann. Daher ist die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment bei 140°C und $D_{Rb} = \text{const}$ nicht sonderlich gut.

Der Schnittpunkt beider NPP-Diffusionskoeffizienten liegt bei ungefähr $x_{Na} = 40\%$, was der Lage des Minimums der Gleichstromleitfähigkeit entspricht bzw. der maximalen Aktivierungsenergie für den dc-Transport. Aus den Tracer-Diffusionsstudien hingegen ist bekannt, dass beide Diffusionskoeffizienten sinken, je mehr vom anderen Alkaliion im Glas vorliegt, und das ihr Schnittpunkt dort bei $x_{Na} = 20\%$ liegt. Während die starke Abhängigkeit von Rubidium aus den Diffusionsmessungen ($a_{Rb} = 13..17$) nicht beobachtet wurde, ist die Abhängigkeit für die Natriumionen bei NPP deutlich höher ($a_{Na} = 12$) als bei der Tracer-Diffusion ($a_{Na} = 5..7$). Dementsprechend war das konzentrationsabhängige Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D_{Rb}/D_{Na} bei NPP höher als bei Tracer-

Diffusion. Der Interpretation des konstanten Rubidium-Diffusionskoeffizienten wurde im vorigen Abschnitt diskutiert.

Da die Übereinstimmung zwischen Modell und SIMS-Daten bei 140 °C und 180 °C besser sein könnte, wurde a_{Rb} als zusätzlicher freier Parameter zugelassen. Hierbei zeigt sich, dass a_{Rb} so gewählt werden musste, dass der Diffusionskoeffizient von Rubidium steigt, wenn weniger Rubidium im Glas ist. Dies geht entgegen dem Trend, welcher bei Tracer-Diffusion beobachtet wird. Da sich a_{Rb} für alle Profile unterscheidet, ist eine Diskussion der Aktivierungsenergie nicht mehr sinnvoll.

Um die abwesende Natriumverarmung bei 140 °C zu modellieren, musste angenommen werden, dass für niedrige x_{Na} der Diffusionskoeffizient von Natrium sehr niedrig oder der von Rubidium sehr hoch wird. Dies entspricht quasi einer gefangenen Natrium-Population, die sich unter den Experimentbedingungen nicht fortbewegen kann. Durch die zusätzlichen freien Parameter ist eine sehr gute Übereinstimmung erreichbar (Abb. 12.22). Da dieses Verhalten bei 140 °C jedoch plötzlich aufgetreten ist und sich nicht aus den anderen Temperaturen abgezeichnet hat, wird eine Wiederholung des Experiments bzw. der SIMS-Messungen empfohlen.

Insgesamt können sich die gewonnenen NPP-Diffusionskoeffizienten somit um bis zu 50% ändern, wenn eine andere Normierung der SIMS-Profile gewählt wird. Der Ursprung der niedrigeren Signalintensität in der Verdrängungszone der Boratgläser konnte nicht geklärt werden, dürfte allerdings den Fehler durch die SIMS-Normierung reduzieren. Im Falle der Calciumphosphatgläser konnte gezeigt werden, dass der Spielraum in D^{NPP} auf 5% bis 10% reduziert werden kann, da Q_{SIMS} und Q_{BIIT} nahezu übereinstimmen und sich die Alkaliionenkonzentrationen auf eins ergänzen. Zu berücksichtigen ist hierbei selbstverständlich, dass das Modell unempfindlich für die absoluten Diffusionskoeffizienten für niedrige x_{Na} ist (Rotation), aber sehr empfindlich für die Summen $\frac{D_{Rb}}{D_{Na}}(x_{Na})$ und $a_{Na} + a_{Rb}$. Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass insbesondere durch die Umskalierung der Ortsachse z_Q (d.h. $Q_{SIMS} = Q_{BIIT}$) auch Arrhenius-Verhalten für D_{Rb}^{NPP} beobachtet werden kann und die erzeugten temperaturabhängigen Profile somit konsistent zueinander sind.

14.4. Ausblick

Die Reproduzierbarkeit der Offsetmessungen könnte steigen, wenn im Ultrahochvakuum gearbeitet wird, da dann die Gasadsorption an die untersuchte Oberfläche minimiert wird. Hierbei ist wegen der niedrigen Sublimationstemperatur jedoch ggf. eine Kühlung der Elektrode nötig.

Auch könnte versucht werden, die thermische Historie des Emitters noch besser zu kontrollieren: Wie in Tab. 9.5 zu sehen war dessen Laufzeit zu Beginn der Offsetbestimmung zwischen 3 h und 10 h. Diese Schwankung ließe sich durch längere, forcierte Wartezeiten im Temperaturprogramm reduzieren. Hierbei ist zu beachten, dass es möglicherweise einen Unterschied macht, ob der Emitter in dieser Zeit einem Feld von 2000 V/cm oder einem kleineren Feld (z.B. 5 V/cm) ausgesetzt ist. Es ist daher zu prüfen, ob dies der Grund ist, warum die Messung Pt#7 besonders stark von den restlichen abwich (Abb. 9.8).

Ein aufgeklebtes D263T-Glas als Substrat für den untersuchten Metallfilm war in der Praxis sehr einfach zu handhaben. Daher könnten mit geringem Aufwand zusätzliche Messungen an Kupfer- und Goldfilmen durchgeführt werden. Die Streuung bei den Platinfilmern war mit ± 0.4 V deutlich niedriger als bei der massiven Silberplatte ($> \pm 0.6$ V), was möglicherweise mit einer besser kontrollierbaren Reinheit der aufgedampften Metallfilme zu tun haben könnte. Wenn die Streuung auch bei Gold und Kupfer niedrig ist, so könnte eindeutiger bestimmt werden, ob tatsächlich eine Abhängigkeit zwischen dem Anfangsoffset und der Austrittsarbeit des Metalls vorliegt, oder ob wie bei den Experimenten mit dem Motor herauskommt, dass die zwei Metalloberflächen nicht unterscheidbar sind.

Auch böte es sich an, selbige Experimente testweise mit Elektronen durchzuführen, da für diese erwartet wird, dass der Spannungsoffset von der Differenz der elektronischen Austrittsarbeiten zwischen Emitter- und Detektormaterial abhängen sollte. Damit könnte apparative Einflüsse auf den Spannungsoffset überprüft werden.

Mit einem Elektronenstrahl ließe sich auch regelmäßig die Austrittsarbeit der Elektrode bestimmen, während sie durch den Ionenstrahl beschichtet wird. Somit könnte geprüft werden, ob die Änderung der elektronischen Austrittsarbeit mit der Änderung des Spannungsoffsets korreliert. Zur Überprüfung des Modells wäre es alternativ von Vorteil, wenn für das Emittermaterial sowohl die ionische als auch die elektronische Austrittsarbeit bekannt wäre - wie beispielsweise bei reinen Metallen. Es sollte somit in Erwägung gezogen werden, ob die elektronische Austrittsarbeit der Alkali-Alumosilikate über eine geeignete Technik z.B. UPS zugänglich ist. Die Möglichkeit, ein hohes Rückseitenpotential U_{back} anzulegen, könnte ausgebaut werden. Dies würde es erlauben, mit derselben Elektrode einen Spannungsoffset und über $U_{RF} = U_{back}$ die Energieverteilung des Ionenstrahls zu bestimmen.

Bei der ionischen Austrittsarbeit aus dem Emitter $\Psi_{ion,M}^E$ und die Ionisationsenergie des Alkaliatoms $\Delta_{ion}G^M$ handelt es sich offenbar um gekoppelte Größen. Ein geschicktes Ausnutzen des Schottky-Effekts könnte ggf. klären, mit welchem Vorzeichen $\Psi_{ion,M}^E$

in den Spannungsoffset eingeht und somit welcher thermodynamische Fall des Theoriemodells auftritt: Durch Anlegen eines hohen elektrischen Feldes vor den Emitter kann $\Psi_{ion,M}^E$ gezielt gesenkt werden.

Da die Größe $\Delta_{at}G_M^E$ für die verwendeten Alumosilikat-Emitter keine gut definierte Größe ist und die elektronische Austrittsarbeit Ψ_e^E nicht bekannt ist, wird wahlweise empfohlen, letztere zu bestimmen oder einen Emitter aus Reinmetall plus Massefilter zu verwenden (vgl. [29]). Letzteres sollte es erlauben, mit einem sehr gut definierten System zu bestimmen, ob das aufgestellte Modell stimmt.

Im Hinblick auf den Vergleich zwischen Bremsfeldmessungen $I(U_{RF})$ und der repellerspannungs-abhängigen Messungen $I(U_{rep})$ wird empfohlen, die Messungen direkt hintereinander am selben Filament durchzuführen. Des Weiteren wird empfohlen, störende Bauteile wie z.B. zusätzliche Netze im Strahlengang, durch Anlegen einer negativen Spannung z.B. -5 V gezielt aus dem Weg zu schieben. Hierdurch sollte der Unterschied im Offset zwischen beiden Messmethoden verschwinden.

Für die Elektrodifusionsprofile wäre es von Interesse, ob es mit BIIT experimentell möglich ist, Tracer-Diffusionskoeffizienten zu bestimmen - beispielsweise bei einem Experiment $Rb^+@20Na00Rb80B$. Durch Beschuss bei einer niedrigen Temperatur würde oberflächennah eine Schicht des Bombarderions eingebracht werden. Anschließend wird der Ionenstrahl ausgeschaltet und bei höherer Temperatur die reine Diffusion des Ions durch das Material beobachtet. Der erhaltene Wert könnte dann mit dem Literaturwert für $D_{Rb}(x_{Na} = 100\%)$ verglichen werden.

Für andere Glaszusammensetzungen könnte die Hintergrundkonzentration an Rb^+ limitierend werden, sodass überlegt werden könnte, ob sich der technische und finanzielle Aufwand lohnt, isopenmarkierte Proben oder Emitter zu verwenden.

BIIT ist nicht die einzige Methode, um einen Ionenaustausch in einem Material zu bewirken. Es könnte beispielsweise versucht werden, ein ionenleitendes Glas mit einer (wässrigen) Lösung in Kontakt zu bringen und dann durch Anlegen eines Feldes (Alkali)Ionen von der Lösung in das Glas zu transportieren. Das entstandene Konzentrationsprofil und die erhaltenen Diffusionskoeffizienten könnten mit denen aus BIIT verglichen werden.

Durch das Reduzieren des elektrischen Felds durch die Probe könnte geprüft werden, ob ein Übergang vom migrationsdominierten zum diffusionsdominierten Transport beobachtet werden kann. Mit anderen Worten könnte damit geprüft werden, wie stark die erhaltenen NPP-Diffusionskoeffizienten von dem verwendeten Feld abhängen. Hierzu bietet sich ggf. die Verwendung des $3\text{ G}\Omega$ -Widerstands an, um gezielt niedrigere Felder durch die Probe einstellen zu können. Möglicherweise könnte dieser dabei helfen,

auch bei hohen Leitfähigkeiten einen homogenen Beschuss der vorgegebenen Fläche zu erreichen.

Es könnte von Interesse sein, weitere Experimente durchzuführen, bei denen das Bombardierion kleiner (und ggf. schneller) ist als das native Ion. In dieser Arbeit wurde dies für $\text{K}^+@\text{Ca30-Rb}$ gezeigt. Ein Langzeitbombardement $\text{K}^+@\text{Ca30-Cs}$ oder gar $\text{Li}^+@\text{Ca30-Cs}$ würde den Kontrast des Kreuzexperiments erhöhen.

Für zukünftige Langzeitbombardements wird empfohlen, dass die Leitfähigkeit der Glasprobe nicht nur am Beginn, sondern auch am Ende des Beschusses bestimmt wird. Die Zeitabhängigkeit des Rückseitenstroms (bzw. des Widerstands) liefert dann eine zusätzliche Information darüber, wie hoch die Diffusionskoeffizienten in der Verarmungszone sind (d.h. im vorliegenden Beispiel bei niedrigen x_{Na}).

Im Hinblick auf die Boratgläser bietet es sich langfristig an, die aus Rb^+ -Beschuss gewonnenen Diffusionskoeffizienten mit denen zu vergleichen, die sich aus einem Na^+ -Experiment ergeben. Hierzu ist die Entwicklung eines starken, langzeit-stabile Na^+ -Emitters nötig. In diesem Hinblick könnte auch die Verwendung anderer Ionenquellen wie z.B. Elektrospray erwogen werden.

Teil IV.

Literaturverzeichnis und Anhang

Literaturverzeichnis

- [1] C. B. Alcock, V. P. Itkin, M. K. Horrigan: „Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K”, *Can. Metall. Quart.* **2013**, *23*(3), 309–313.
- [2] P. A. Anderson: „The Contact Difference of Potential Between Tungsten and Barium. The External Work Function of Barium“, *Phys. Rev.*, **1935**, *47*, 958–964.
- [3] S. D. Baranovskii, H. Cordes: „On the conduction mechanism in ionic glasses“, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 7546–7557.
- [4] J. A. Becker: „Thermionic Electron Emission and Adsorption: Part I. Thermionic Emission“, *Rev. Mod. Phys.*, **1936**, *7*, 95–128.
- [5] H. Benker, *Differentialgleichungen mit Mathcad und Matlab*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2005**, S. 134–136.
- [6] C. Böhm, J. Perrin: „Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges“, *Rev. Sci. Instrum.*, *1993*, *64* (31), 31–44.
- [7] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa: „Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy“, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2002**, *6* (5), 433–455.
- [8] R. K. Brow: „Review: the structure of simple phosphate glasses“, *J. Non-cryst. Solids*, **2000**, *263&264*, 1–28.
- [9] D. Brunner, B. LaBombard, R. Ochoukov, R. Sullivan, D. Whyte: „Space-charge limits of ion sensitive probes“, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **2013**, *55* (12), 125004.
- [10] D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P.V. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „Bombardment induced transport of Rb^+ through a K^+ conducting glass versus K^+ transport through a Rb^+ conducting glass“, *Z. Phys. Chem.*, **2014**, *228*, 609–621.
- [11] A. Bunde, K. Funke, M. D. Ingram: „Ionic glasses: History and challenges“, *Solid State Ionics*, **1998**, *105*, 1–13.

- [12] D. Cahen, A. Kahn: „Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments“, *Adv. Mater.*, **2003**, *15* (4), 271–277.
- [13] C. D. Child: „Discharge From Hot CaO“, *Phys. Rev. I*, **1911**, *32*, 492–511.
- [14] W. D. Compton: „Self-Diffusion and Conductivity in Silver Chloride“, *Phys. Rev.*, **1956**, *101*, 1209–1210.
- [15] W. D. Compton, R. J. Maurer: „Self-diffusion and electrical conductivity in silver chloride“, *J. Phys. Chem. Solids*, **1956**, *3*, 191–199.
- [16] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2013**, S. 76–78.
- [17] R. A. De Souza, J. A. Kilner, J. F. Walker: „A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ “, *Mater. Lett.*, **2000**, *43*, 43–52.
- [18] R. A. De Souza, J. Zehnpfenning, M. Martin, J. Maier: „Determining oxygen isotope profiles in oxides with Time-of-Flight SIMS“, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*(15-16), 1465–1471.
- [19] R. A. De Souza, M. Martin: „Secondary ion mass spectrometry (SIMS) – a powerful tool for studying mass transport over various length scales“, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2007**, *4*(6), 1785–1801.
- [20] J. C. Dyre: „Is there a ‘native’ band gap in ion conducting glasses?“, *J. Non-cryst. Solids*, **2003**, *324*(1-2), 192–195.
- [21] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, L. D. Sidebottom: „Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids“, *Rep. Prog. Phys.*, **2009**, *72*(4), 046501.
- [22] Steffen Emge, Bericht zum Phys. Chem. Master-Praktikum: „Untersuchung von Strom-Spannungs-Kennlinien bei variierter Bestrahlungsfläche oder im niedrigen Spannungsbereich“, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2014**.
- [23] J. Engel, Bachelorarbeit: *Alkaliionentransport durch Boratgläser*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2015**.
- [24] G. H. Frischat, R. Kirchmeyer: „Relation Between Tracer Diffusion and Ion Exchange in Silicate Glasses“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1973**, *56*(10), 552.

- [25] H. M. Garfinkel, C. B. King: „Ion Concentration and Stress in a Chemically Tempered Glass“, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, *53*(12), 686–691.
- [26] R. L. Gerlach, T. N. Rhodin: „Binding and charge transfer associated with alkali metal adsorption on single crystal nickel surfaces“, *Surf. Sci.*, **1970**, *19*, 403–426.
- [27] C. Gerthsen, H. Vogel, D. Meschede, *Gerthsen Physik (23. Auflage)*, Springer-Verlag, Berlin, **2006**, S. 337–338.
- [28] G. N. Greaves, S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. Houde-Walter, C. M. B. Henderson, B. R. Dobson: „A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses“, *Philos Mag A*, **1991**, *64* (5), 1059–1072.
- [29] H. Grover: „Thermionic Emission of Positive Ions from Molybdenum“, *Phys. Rev.*, **1937**, *52*, 982.
- [30] R. Hausbrand, D. Becker, W. Jaegermann: „A surface science approach to cathode/electrolyte interfaces in Li-ion batteries: Contact properties, charge transfer and reactions“, *Prog. Solid State Chem.*, **2014**, *42*, 175–183.
- [31] A. Hein, J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „Electrodifusion versus Chemical Diffusion in Alkali Calcium Phosphate Glasses: Implication of Structural Changes“, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121* (6), 3203–3211.
- [32] W. Heinze: „Über den Zusammenhang des Kontaktpotentials und der Austrittsarbeit“, *Z. Physik*, **1938**, *109*, 459–471.
- [33] Eds. P. Heitjans and J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2005**.
- [34] C. Herring, M. H. Nichols: „Thermionic Emission“, *Rev. Mod. Phys.*, **1949**, *21*, 185–271.
- [35] Á. W. Imre, S. Voss, H. Mehrer: „Ionic transport in $0.2[\text{XNa}_2\text{O} \cdot (1-\text{X})\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ mixed-alkali glasses“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 3219–3224.
- [36] Á. W. Imre, S. Voss, H. Mehrer: „Ionic conduction, diffusion and glass transition in $0.2[\text{XNa}_2\text{O} \cdot (1-\text{X})\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$ “, *J. Non-cryst. Solids*, **2004**, *333*(3), 231–239.

- [37] Á. W. Imre, S. Voss, H. Mehrer: "Tracer Diffusion of ^{22}Na and ^{86}Rb and Ionic Conduction in Sodium-Rubidium Borate Glasses: Temperature and Composition Dependence", *Defect Diffus. Forum*, **2005**, 237-240, 370–383.
- [38] Á. W. Imre, S. V. Divinski, S. Voss, F. Berkemeier, H. Mehrer: „A revised view on the mixed-alkali effect in alkali borate glasses“, *J. Non-cryst. Solids*, **2006**, 352(8), 783–788.
- [39] Á. W. Imre, F. Berkemeier, H. Mehrer, Y. Gao, C. Cramer, M. D. Ingram: „Transition from a single-ion to a collective diffusion mechanism in alkali borate glasses“, *J. Non-cryst. Solids*, **2008**, 354, 328–332.
- [40] G. Johansson, B. Karlberg, A. Wikby: „The hydrogen-ion selective glass electrode“, *Talanta*, **1975**, 22 (12), 953–966.
- [41] H. Kathrein, F. Freund: "Electrical conductivity of magnesium oxide single crystal below 1200 K", *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, 44(3), 177–186.
- [42] R. Kirchheim: "The mixed alkali effect as a consequence of network density and site energy distribution", *J. Non-cryst. Solids*, **2000**, 272 (2-3), 85–102.
- [43] M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar: „Definitions of Terms for Diffusion in the Solid State“, *Pure Appl. Chem. (IUPAC)*, **1999**, 71(7), 1307–1325.
- [44] D. M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer: „Underpotential deposition of metals and work function differences“, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1974**, 54 (1), 25–38.
- [45] T. Kolling, A. Schlemmer, C. Pietzonka, B. Harbrecht, K.-M. Weitzel: „Field effects in alkali ion emitters: Transition from Langmuir–Child to Schottky regime“, *J. Appl. Phys.*, **2010**, 107, 014105.
- [46] I. Langmuir: "The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum", *Phys. Rev.*, **1913**, 2 (6), 450–486.
- [47] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, M. P. Seah: "Linearity of the instrumental intensity scale in TOF-SIMS-a VAMAS interlaboratory study", *Surf. Interface Anal.*, 2012, 44(1), 1–14.
- [48] L. Lu, C. Ni, M. Cassidy, J. T. S. Irvine: „Demonstration of high performance in a perovskite oxide supported solid oxide fuel cell based on La and Ca co-doped SrTiO_3 “, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 11708–11718.

-
- [49] Ed. David R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data* - 83. ed. edition, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- [50] P. Maass, A. Bunde, M. D. Ingram: „Ion transport anomalies in glasses“, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 3064–3067.
- [51] A. Mager, Bachelorarbeit: *Bombardement Induzierter Ionentransport: Simulation von Tiefenprofilen unter der Berücksichtigung der Ca-Diffusion*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2014**.
- [52] A. Mager, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: "Competing K^+ - and Ca^{++} -ion transport in calcium-potassium-phosphate-glasses", *J. Non-cryst. Solids*, **2016**, 452, 231–237.
- [53] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion: Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, **2000**.
- [54] J. Martin, Masterarbeit: *Bombardement Induzierter Ionentransport: Eine Untersuchung von alkaliionenleitenden Phosphatgläsern*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2013**.
- [55] J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: "Ionic conductivities of calcium-phosphate glasses" , *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Bologna, **2013**, 1095–1098.
- [56] J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „Effect of structure and composition on the DC-conductivity in calcium phosphate glasses of the type $x \text{ CaO} \cdots (55-x) \text{ M}_2\text{O} \cdots 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)“, *J. Non-cryst. Solids*, **2015**, 430, 73–78.
- [57] J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, C. Jooss, K.-M. Weitzel: „Transport of ions in a mixed Na^+/K^+ ion conducting glass - electrodiffusion profiles and electrochemical interphase formation, *Electrochimica Acta*, **2016**, 191, 616–623.
- [58] J. Martin, M. Gräf, T. Kramer, C. Jooss, M.-J. Choe, K. Thornton, K.-M. Weitzel: „Charge attachment induced transport - bulk and grain boundary diffusion of potassium in PrMnO_3 “, *Phys. Chem. Chem Phys.*, **2017**, 19, 9762–9769.
- [59] J. Martin, Dissertation: „Charakterisierung der Ionendynamik in ionenleitenden Gläsern und PrMnO_3 durch niederenergetische Alkaliionen-Bombardements“, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2016**.

- [60] R.A. McKee: „A generalization of the Nernst-Einstein equation for self-diffusion in high defect concentration solids“, *Solid State Ionics*, **1981**, 5, 133–136.
- [61] H. Mehrer: „Implantation of radioisotopes at ISOLDE a novel source production technique for diffusion studies“, *solids. phys. stat. sol. (a)*, **1987**, 104, 247–261.
- [62] H. Mehrer, *Diffusion in solids* (vol. 155 of *Springer Series in Solid-State Sciences*), Springer-Verlag, Berlin, **2007**.
- [63] H. Mehrer: „Diffusion in Ion-conducting Oxide Glasses and in Glassy Metals“, *Z. Phys. Chem.*, **2009**, 223, 1143–1160.
- [64] V. Mehta, J. S. Cooper: „Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing“, *J. Power Sources*, **2003**, 114, 32–53.
- [65] P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, and K.-M. Weitzel: „Bombardment induced ion transport-Part II. Experimental potassium ion conductivities in borosilicate glass“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 20123–20128.
- [66] H. B. Michaelson: „Variations of grid contact potential and associated grid currents“, *J. Frankl. Inst.*, **1950**, 249 (6), 455–473.
- [67] H. B. Michaelson: „The work function of the elements and its periodicity“, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 4729.
- [68] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus (fourth edition)*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2012**.
- [69] G. H. Morrison, K. L. Cheng, M. Grasserbauer: „General Aspects of Trace Analytical Methods - IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques“, *Pure Appl. Chem.* (IUPAC), **1979**, 51, 2243–2250.
- [70] V. Pishchik, L. A. Lytvynov, E. R. Dobrovinskaya, *Sapphire - Material, Manufacturing, Applications*, Springer-Verlag, Berlin, **2009**.
- [71] I. Riess: „Review of the limitation of the Hebb-Wagner polarization method for measuring partial conductivities in mixed ionic electronic conductors“, *Solid State Ionics*, **1996**, 91 (3-4), 221–232.

- [72] I. Riess: „What does a voltmeter measure?“, *Solid State Ionics*, **1997**, 95(3-4), 327–328.
- [73] L. Rossrucker, Masterarbeit: *Temperaturabhängigkeit des Kaliumionentransports durch ionenleitende Gläser*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2011**.
- [74] L. Rossrucker, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, K.-M. Weitzel: „Bombardment Induced Potassium Ion Transport Through a Sodium Ion Conductor: Conductivities, and Diffusion Profiles“, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, 226, 341–353.
- [75] M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „Bombardment induced ion transport. Part I: Numerical investigation of bombardment induced ion transport through glasses and membranes on the basis of the Nernst-Planck-Poisson equations“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 20112–20122.
- [76] W. Schottky, H. Rothe, *Handbuch der Experimentalphysik Teil 2: Physik der Glüh Elektroden*, Akad. Verl.-Ges., Leipzig, **1928**.
- [77] S. Schuld, Masterarbeit: *Untersuchung thermionischer Alkali-Ionenemitter in einem erweiterten Temperaturbereich*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2012**.
- [78] S. Schuld, Dissertation: *Untersuchungen zur thermionischen Erzeugung von Alkali- Ionenstrahlen*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2017**.
- [79] S. Schuld, M. Diekmann, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „The work function for Li^+ -ion emission from spodumene: A complete characterization of thermionic emission“, *J. Appl. Phys.*, **2016**, 120, 185102.
- [80] S. Schuld, mündliche Mitteilung zur Offset-Verschiebung beim Wechsel von einem Molybdän- auf ein Platin-Filament, Feb. 2017.
- [81] S. Schulze, M. Schäfer, A. Greiner, K.-M. Weitzel: „Bombardment induced ion transport – Part III: Experimental potassium ion conductivities in poly(para-xylylene)“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 1481–1487.
- [82] A. Schwöbel, W. Jaegermann, R. Hausbrand: Interfacial energy level alignment and energy level diagrams for all-solid Li-ion cells: Impact of Li-ion transfer and double layer formation, *Solid State Ionics*, 2016, 288, 224–228.
- [83] R. D. Shannon: „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751–767.

- [84] J. Arol Simpson: „Design of Retarding Field Energy Analyzers“, *Rev. Sci. Instrum.*, **1961**, *32* (7), 1283–1293.
- [85] J. Arol Simpson, L. Marton: „Improved Electron Filter Lens“, *Rev. Sci. Instrum.*, **1961**, *32* (7), 802–803.
- [86] L. P. Smith: „The Emission of Positive Ions from Tungsten and Molybdenum“, *Phys. Rev.*, **1930**, *35*, 381–395.
- [87] E. Spenke, *Elektronische Halbleiter: Eine Einführung in die Physik der Gleichrichter und Transistoren*, Springer-Verlag, Berlin, **1956**.
- [88] R. W. Strayer, W. Mackie, L. W. Swanson: „Work function measurements by the field emission retarding potential method“, *Surf. Sci.*, **1973**, *34* (2), 225–248.
- [89] L. W. Swanson: „Liquid metal ion sources: Mechanism and applications“, *Nucl. Instrum. Methods*, **1983**, *218* (1-3), 347–353.
- [90] S. Trasatti: „The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)“, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58* (7), 955–966.
- [91] I. Valov, V. Rührup, R. Klein, T.-C. Rödel, A. Stork, S. Berendts, M. Dogan, H.-D. Wiemhöfer, M. Lerch, J. Janek: „Ionic and electronic conductivity of nitrogen-doped YSZ single crystals“, *Solid State Ionics*, **2009**, *180* (28-31), 1463–1470.
- [92] A. K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, Academic Press, Boston, **1994**.
- [93] Eds. J. C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS: Materials analysis by mass spectrometry (1st edition)*, IM Publications, Chichester (West Sussex), **2011**.
- [94] W. Vogel, *Glaschemie - 3. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1992**, S. 151–153, S. 156–161.
- [95] S. Voss, Á. W. Imre, H. Mehrer: „Mixed-alkali effect in Na–Rb borate glasses: A tracer diffusion and electrical conductivity study“, **2004**, *6*, 3669–3675.
- [96] S. Voss, S. V. Divinski, Á. W. Imre, H. Mehrer, J. N. Mundy: „Towards a universal behaviour of ion dynamics in Na- and Rb-oxide glasses“, *Solid State Ionics*, **2005**, *176* (15-16), 1383–1391.
- [97] R. E. Weber, W. T. Peria: Work function and structural studies of alkali-covered semiconductors, *Surf. Sci.*, **1969**, *14*(1), 13–38.

- [98] W. Wegener, G.H. Frischat: „Calculation of correlation factors for sodium self diffusion in glassy sodium disilicate“, *J. Non-cryst. Solids*, **1982**, 50(2), 253–261.
- [99] V. Wesp, Dissertation: *Untersuchungen zum strukturkorrelierten Ionentransport mittels BIIT und ToF-SIMS durch ultradünne Polymerfilme*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2015**.
- [100] V. Wesp, M. Hermann, M. Schäfer, J. Hühn, W. Parak, K.-M. Weitzel: „Bombardment induced ion transport – Part IV: Ionic conductivity of ultra-thin polyelectrolyte multilayer films“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 4345–4351.
- [101] J. Wiemer, Masterarbeit: *BIIT-Experimente an Atmosphärendruck mittels fs-Laser induziertem Luftplasma als Ionenquelle*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2017**.
- [102] J. Zakel, M. Balabajew, B. Roling: "On the mechanism of field-induced mixed ionic–electronic transport during electro-thermal poling of a bioactive sodium–calcium phosphosilicate glass", *Solid State Ionics*, **2014**, 265, 1–6.
- [103] Aremco Products Inc., Datenblatt Heatway 641 EV: „*Datasheet in: Technical Bulletin A8: Electrically & Thermally Conductive Materials (Rev. 4/15)*“, http://www.aremco.com/wp-content/uploads/2015/04/A08_15.pdf (abgerufen am: 29.04.2016).
- [104] Corning Incorporated, Datenblatt: „*MACOR - Machinable Glass Ceramic*“, <http://psec.uchicago.edu/ceramics/MACOR%20Data%20Sheet.pdf> (abgerufen am: 29.04.2016).
- [105] Elliptec, *Datenblatt: „FAQ über den Elliptec X15G Piezomotor“* (abgerufen am: 02.05.2016, inzwischen offline).
- [106] Friatec AG, *Werkstoffdatenblatt FRIALIT F99,7*, http://www.friatec.de/content/friatec/de/Keramik/FRIALIT-DEGUSSIT-Oxidkeramik/Technische-Keramik/downloads/WD_FRIALIT-F99,7.pdf (abgerufen am: 29.04.2016).
- [107] ION-TOF GmbH, Features des Iontof TOF.SIMS, <https://www.iontof.com/tof-sims-secondary-ion-mass-spectrometry.html> (abgerufen am: 23.10.2017).

- [108] OMEGA Engineering Inc, *Datenblatt zu PT100 Widerstandsthermometern: RTD Specifications*, http://www.omega.com/Temperature/pdf/RTDSpecs_Ref.pdf (abgerufen am 14.07.2017).
- [109] Quadrant Plastic Composites Inc., *Technisches Datenblatt für Ketron PEEK-1000*, http://www.quadrantplastics.com/fileadmin/quadrant/documents/QEPP/EU/Product_Datenblatt_PEEK-1000.pdf (abgerufen am: 02.05.2016).
- [110] Rogers Corporation, *Datasheet RO4000 series High Frequency Circuit Materials*, <https://www.rogerscorp.com/documents/726/acm/RO4000-Laminates---Data-sheet.pdf> (abgerufen am: 02.05.2016).
- [111] Sandvik Wire & Heating Technology, *Datasheet Kanthal A Resistance Heating Wire (Rev. 2012-06-20)*, <http://kanthal.com/en/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/kanthal-a/> (abgerufen am: 29.04.2016).
- [112] Schott AG, *technisches Datenblatt D263T Dünnglas*, http://www.schott.com/advanced_optics/german/syn/advanced_optics/products/optical-materials/thin-glass/thin-glass-d-263-t-eco/index.html (abgerufen 18.07.17)
- [113] Ted Pella Inc., *Technical Notes - PELCO High Temperature Carbon Paste*, https://www.tedpella.com/technote_html/16057%20TN.pdf (abgerufen am: 29.04.2016).
- [114] Ted Pella Inc., *Technical Notes - PELCO High Temperature Nickel Paste*, https://www.tedpella.com/technote_html/16059,16059-10%20TN.pdf (abgerufen am: 29.04.2016).
- [115] Vishay Draloric, *Datasheet: HGR... Metal Glaze Resistors* (hier: HGR0939 mit $3G\Omega$), <http://pdf.datasheetcatalog.com/datasheet/vishay/hgr.pdf> (abgerufen am: 12.05.2016).

A. Anhang

A.1. Verwendete Software

Zur Erstellung dieser Dissertation wurden die in Tab. A.1 Programme benutzt.

Tabelle A.1.: Auflistung der Software, die zur Erstellung dieser Dissertation verwendet wurde.

Programm	Funktion
Lyx 2.2.2	Textverarbeitung
Citavi 5	Literaturverwaltung
Inkscape 0.48	Erstellung von Abbildungen
QtiPlot 0.9.9	Datenauswertung und -visualisierung
Excel 2013	Tabellenkalkulation
GIMP 2.8	Bildbearbeitung
LabView 2011	Messgeräteansteuerung
ImageJ 1.48	Digitalisierung von publizierten Messdaten
SurfaceLab 6.2	Datenverarbeitung ToF-SIMS

A.2. Messdaten K^+ @100 nm Metallfilme auf D263T

Es wurden Metallfilme auf D263T-Glas mit K^+ beschossen (siehe Abschnitt 9.2 auf der Seite 187). Jeder in den folgenden Darstellungen gezeigte Punkt basiert auf einer Strom-Spannungs-Kennlinie: Die Leitfähigkeit σ ist die Steigung dieser Kennlinie (ggf. relativ zum Referenzwiderstand $\sigma_{ref} = 0.321.30 \text{ nS}$) und der Spannungsoffset U_{offset} der Schnittpunkt mit der Spannungsachse. Die Ladung ergibt sich aus der Integration der gemessenen Strom-Zeit-Kurven. Es sind zwei Häufungen zu beobachten: Die ersten 20 Messpunkte sind direkt hintereinander gemessene Kennlinien (Abstand 5 Minuten), während bei allen darauffolgenden die Probe zunächst noch für 1 h mit Kalium beschichtet wurde (Langzeitbombardement).

Ab der Messreihe K^+ @Pt#2 bis Ag#5 wird auch die thermische Historie des Ionenemitters vor der Messung des Spannungsoffsets gezeigt (Abb. A.3 und A.4). Bei Pt#3 und Pt#7 wurden die Aufwärm-Messdaten durch einen Fehler nicht als Datei ausgegeben. Es wurde handschriftlich notiert, dass der Kurvenverlauf qualitativ dem

der vorigen Messung (d.h. Pt#2 bzw. Pt#6) entspricht, aber das Setup vor Beginn der Offset-Messungen zusätzliche 1 h (Pt#3) bzw. 6 h (Pt#7) gewartet hat. Anders als bei den vorigen Messungen an Platin ist bei Pt#7 das Feld vor dem Emitter während der zweiten Phase bei -2000 V/cm statt -5 V/cm (d.h. so wie bei den Silbermessungen). Anschließend werden die sich zeitlich ändernden Spannungsoffsets als Funktion der neutralisierten Ladung gezeigt (Abb. A.5 bis A.10). Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen dem Fehler im Fitparameter (σ) bzw. sind beim Offset das Resultat Gausscher Fehlerfortpflanzung ($\Delta y = \sqrt{(\frac{\delta y}{\delta A} \Delta A)^2 + (\frac{\delta y}{\delta B} \Delta B)^2 + \dots}$).

A.2.1. Vorexperimente K⁺@Pt#1 bis Cu#2

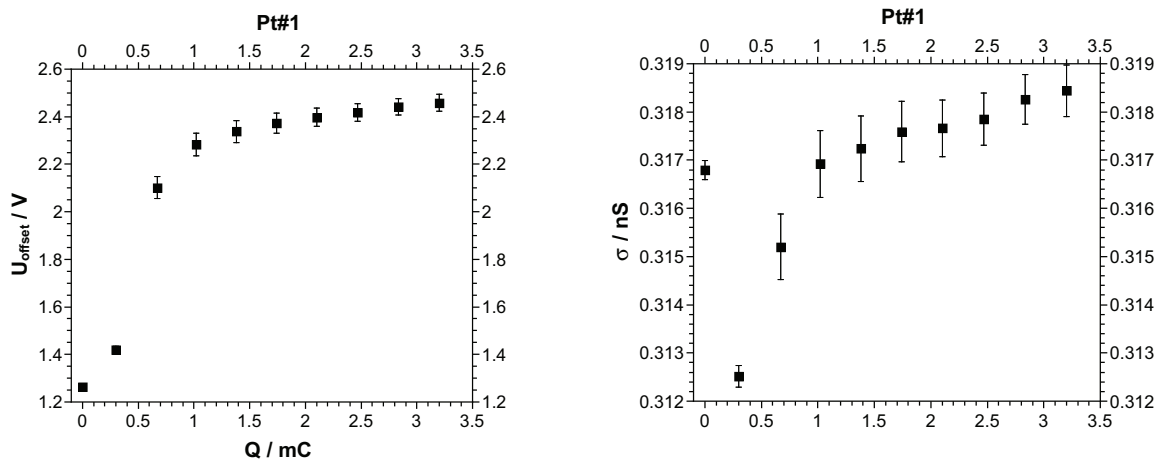


Abbildung A.1.: Vorexperimente: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K@100 nm Platinfilm Pt#1.

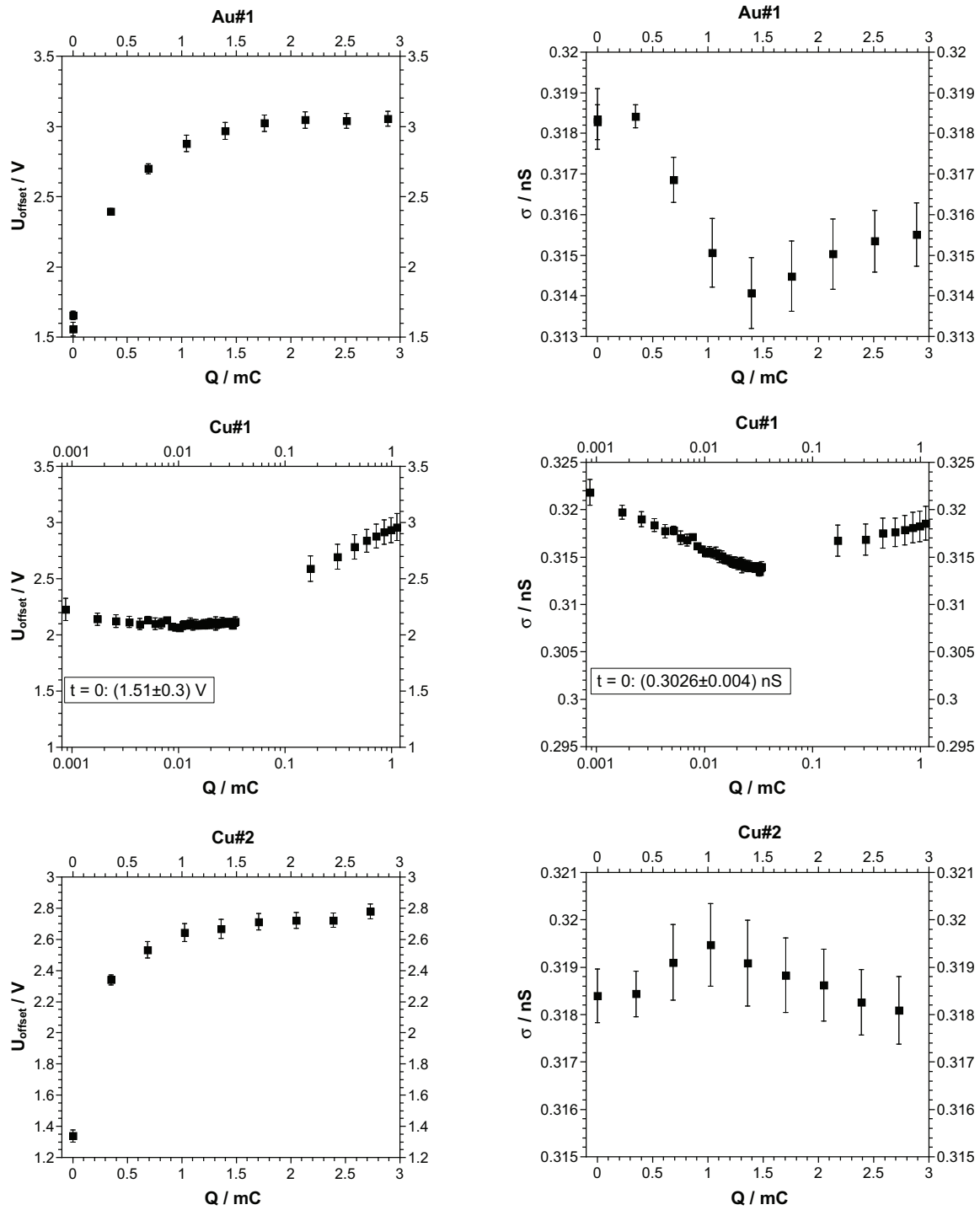


Abbildung A.2.: Vorexperimente: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K^+ @100 nm Kupferfilme (#1, #2) und Goldfilm (#1).

A.2.2. Messreihe K^+ @Pt#2 bis Ag#5

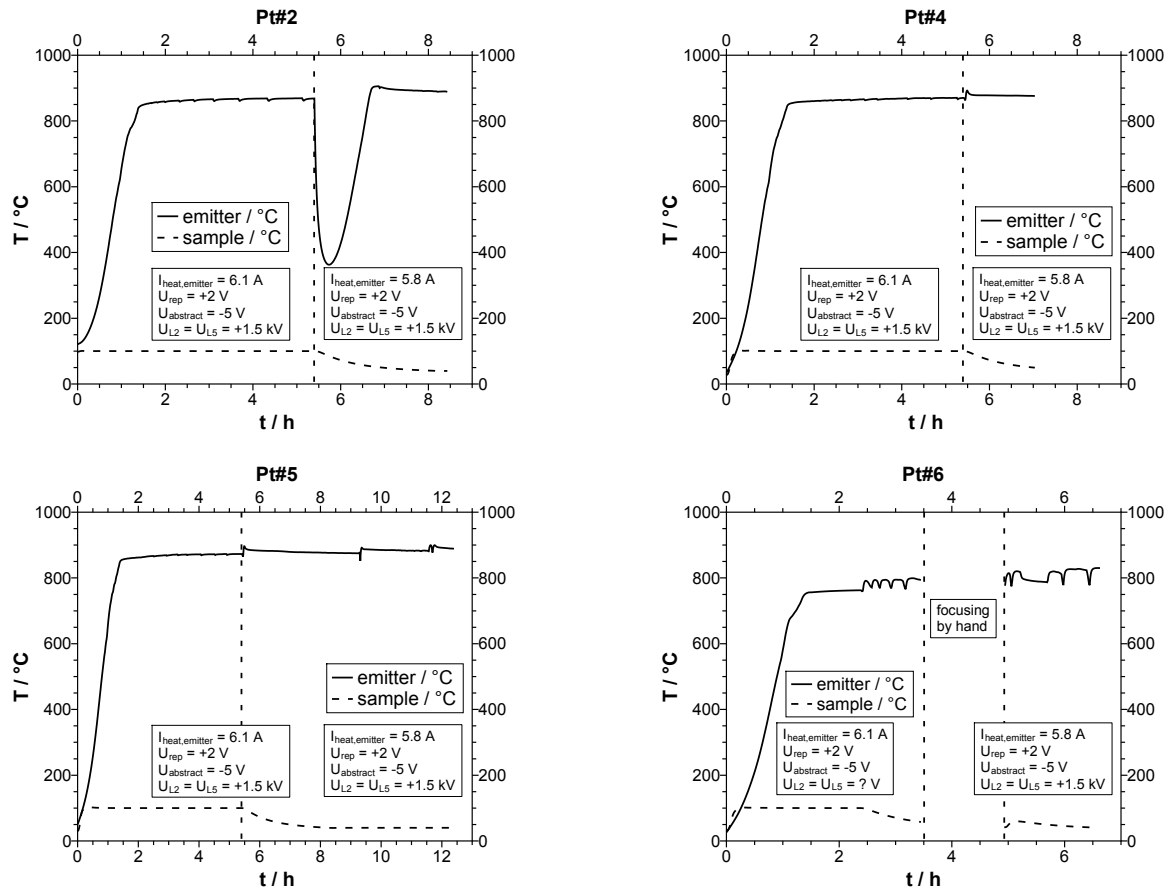


Abbildung A.3.: Gemessene Aufheizkurven des BIIT-Setups direkt vor der Messung der Spannungsoffsets im Experiment K^+ @Metallfilme.

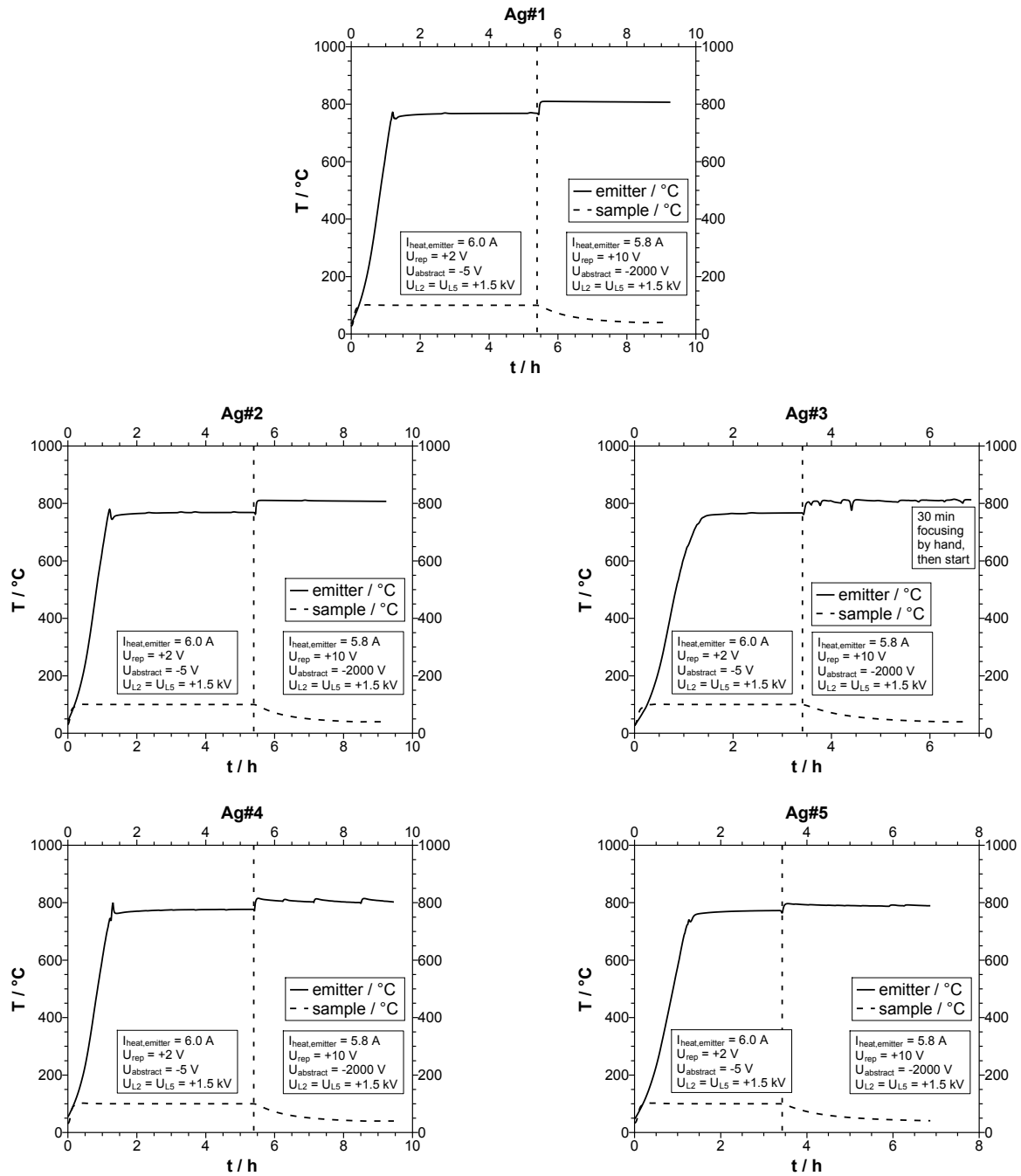


Abbildung A.4.: Gemessene Aufheizkurven des BIIT-Setups direkt vor der Messung der Spannungsoffsets im Experiment K@Metallfilme.

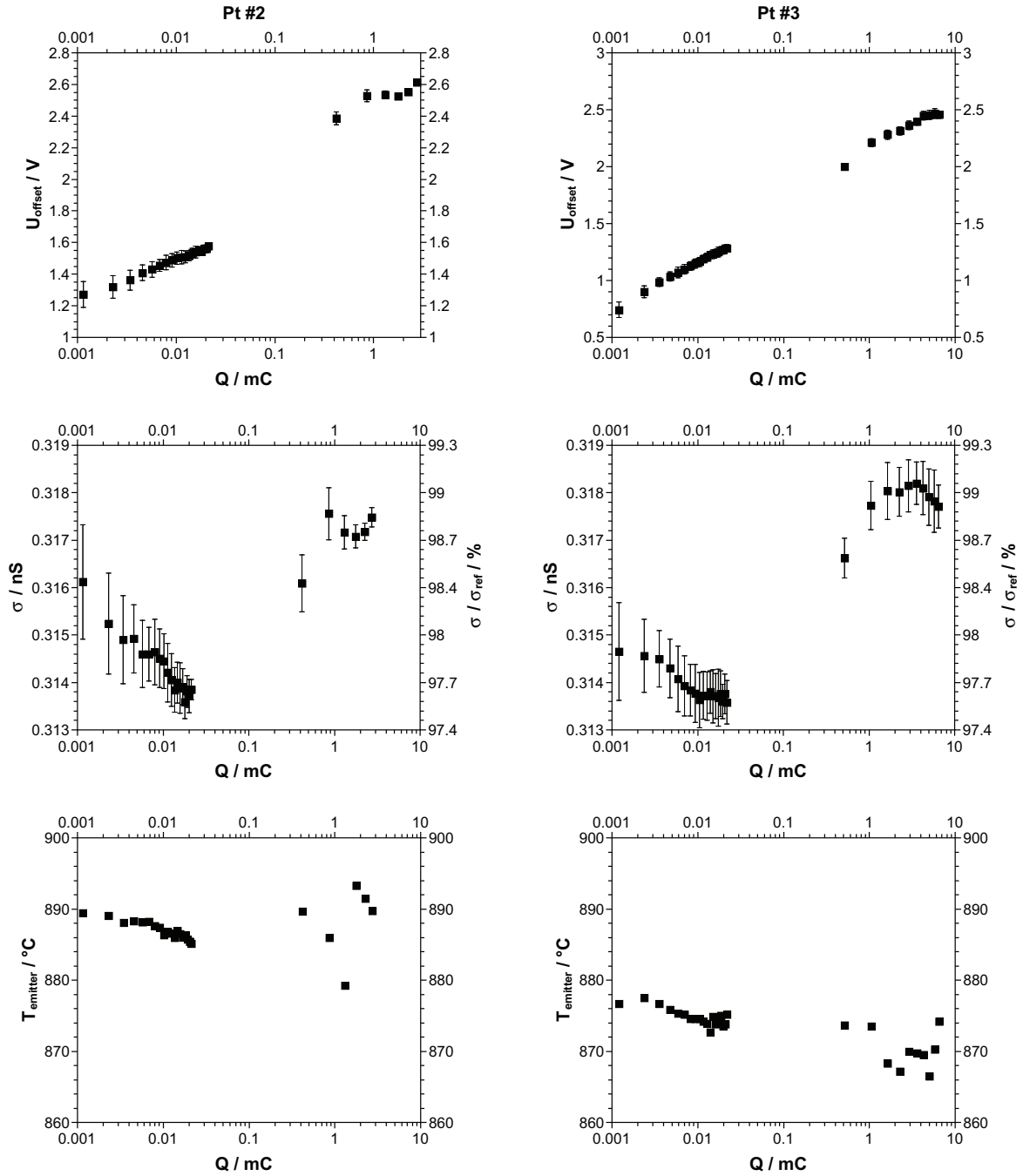


Abbildung A.5.: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K@100 nm Platinfilme (#2, #3).

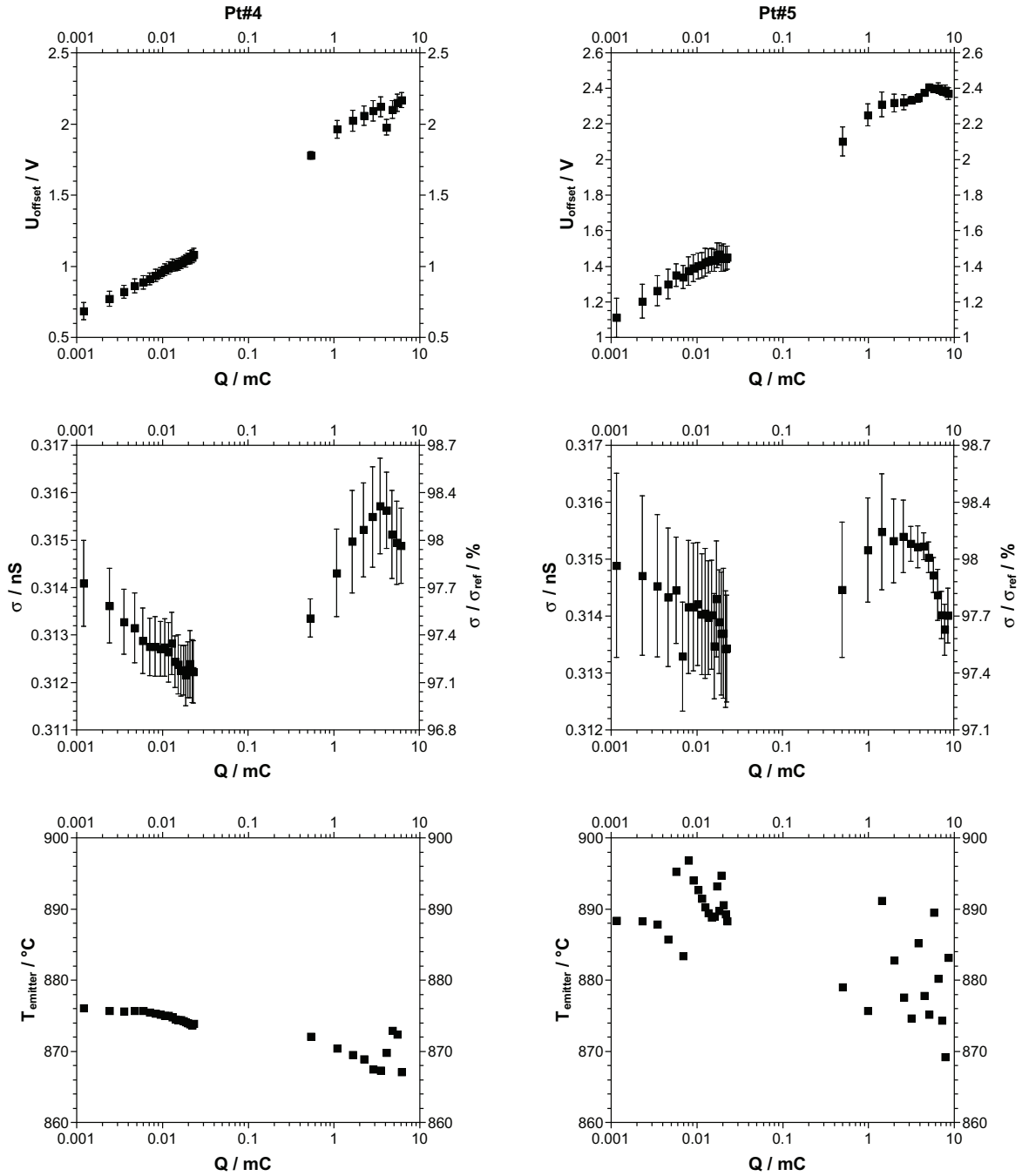


Abbildung A.6.: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K^+ @100 nm Platinfilme (#4, #5).

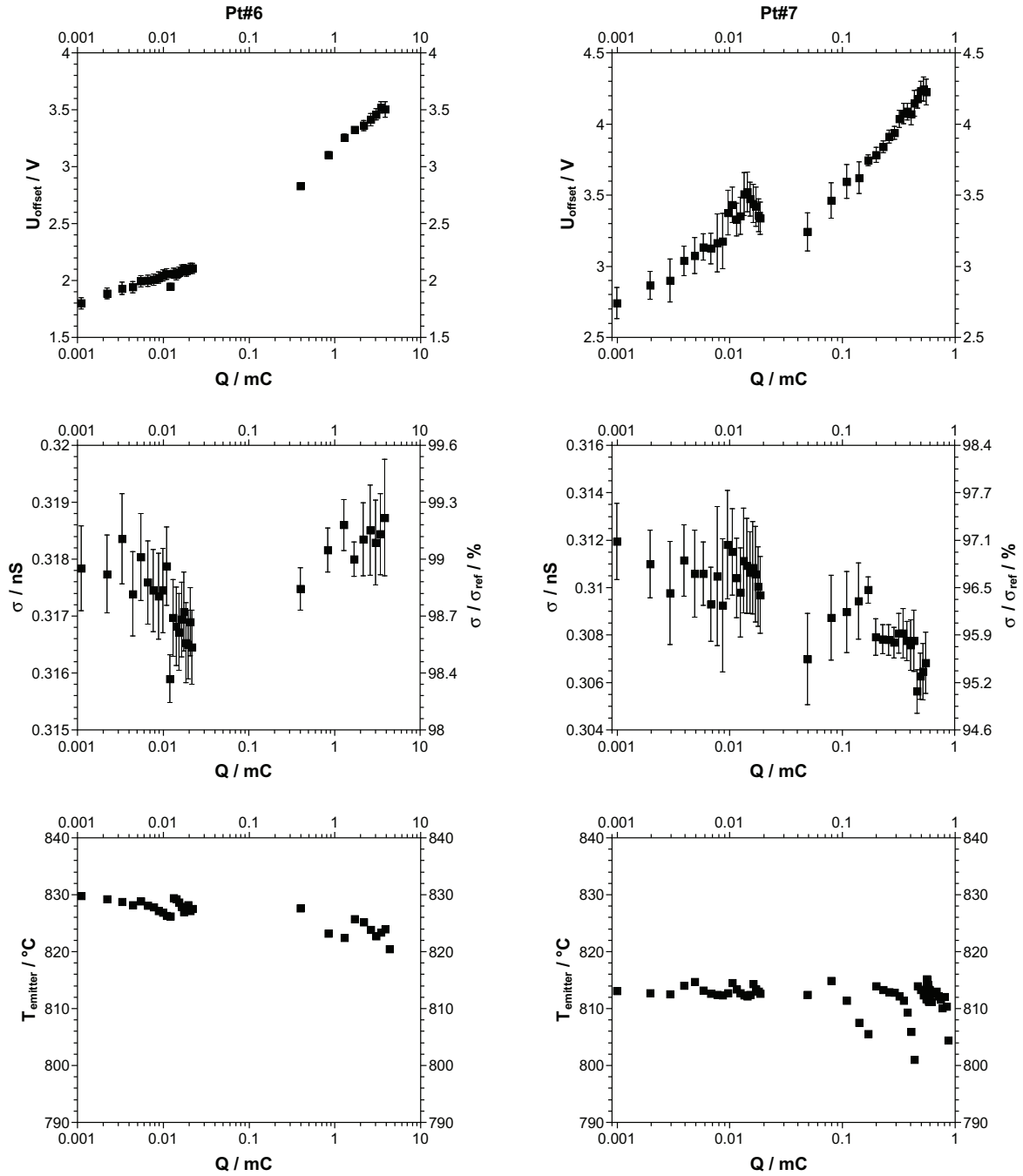


Abbildung A.7.: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K@100 nm Platinfilme (#6, #7).

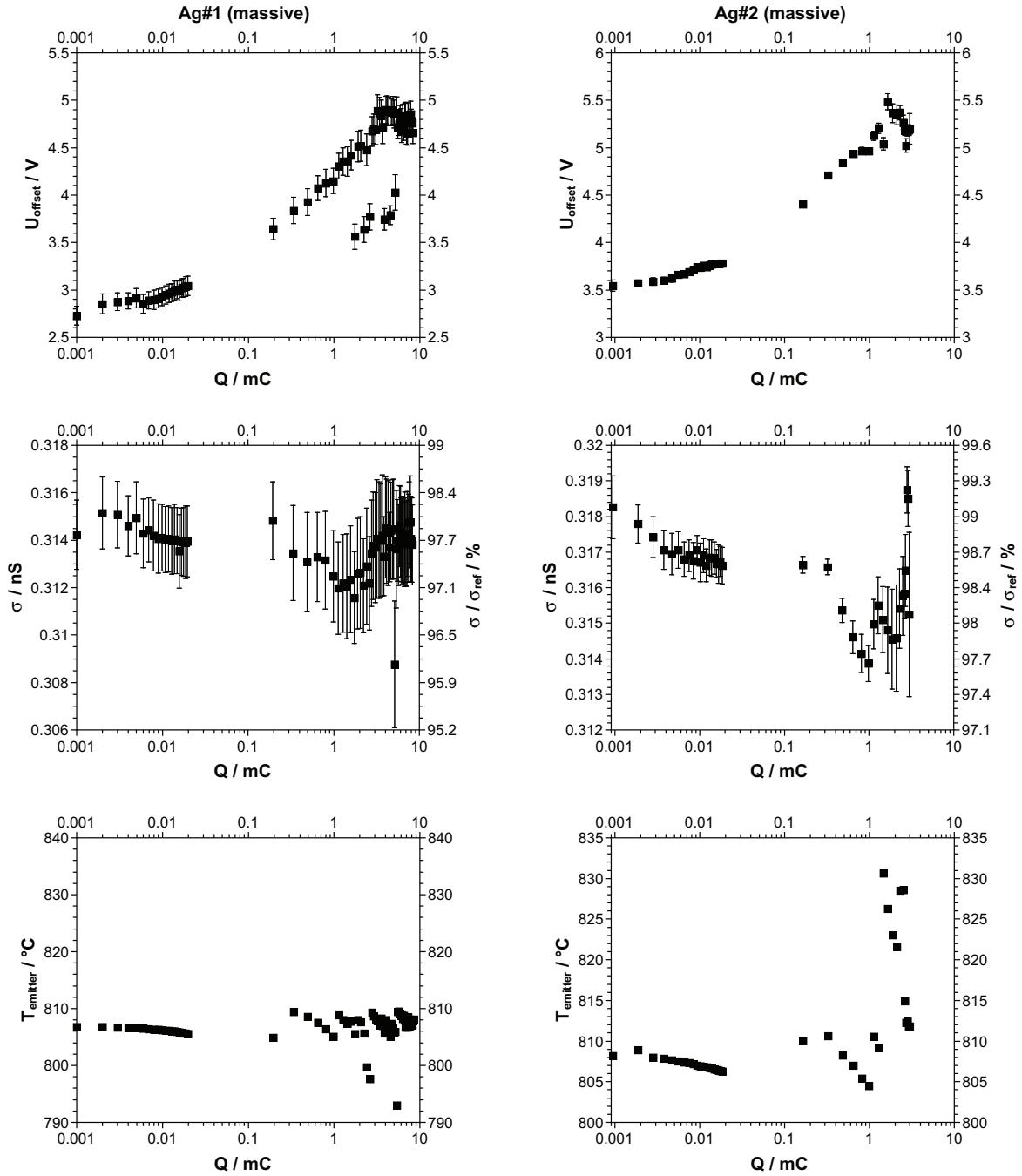


Abbildung A.8.: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K @Silberplatte (#1, #2).

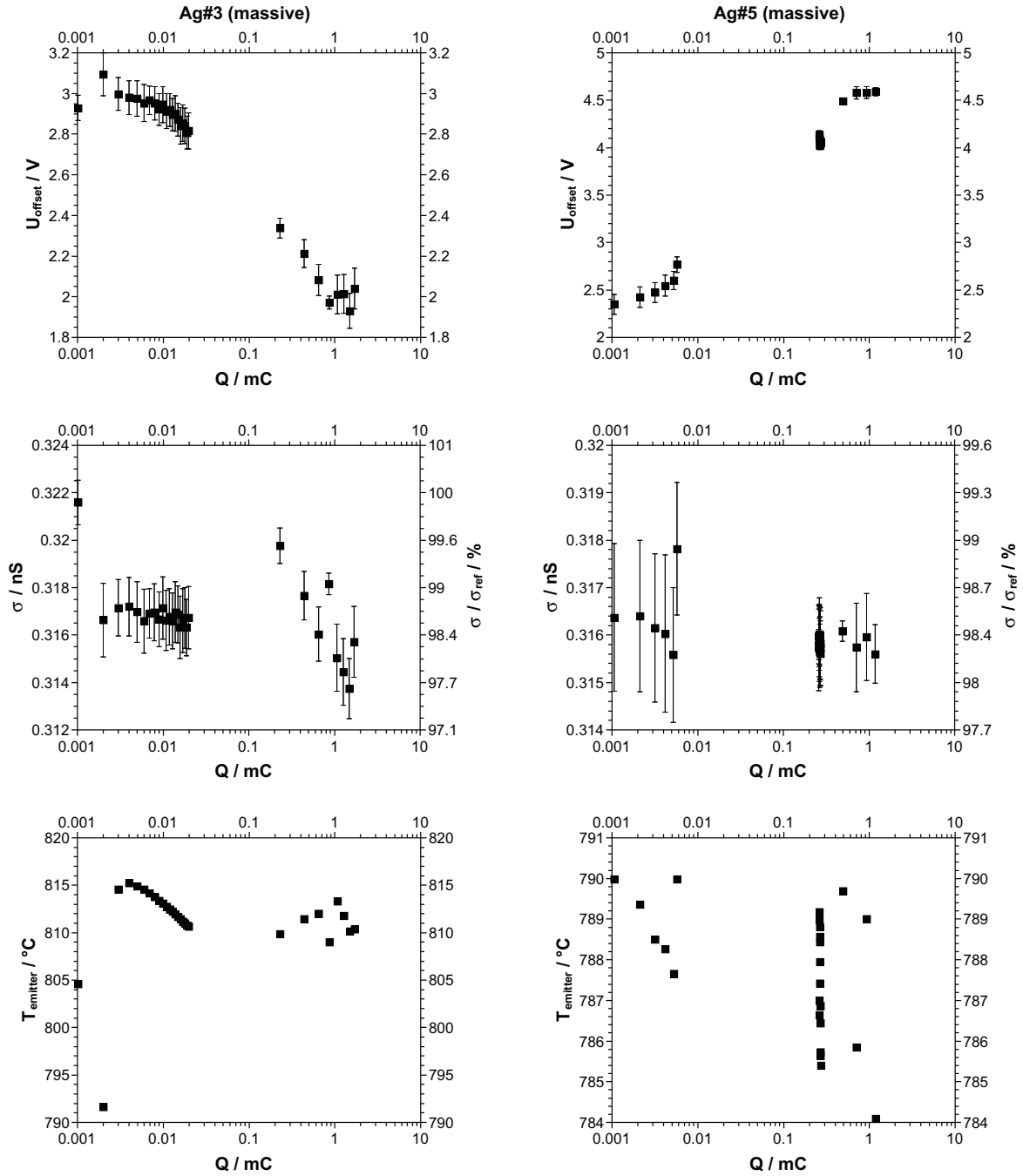


Abbildung A.9.: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K@Silberplatte (#3, #5).

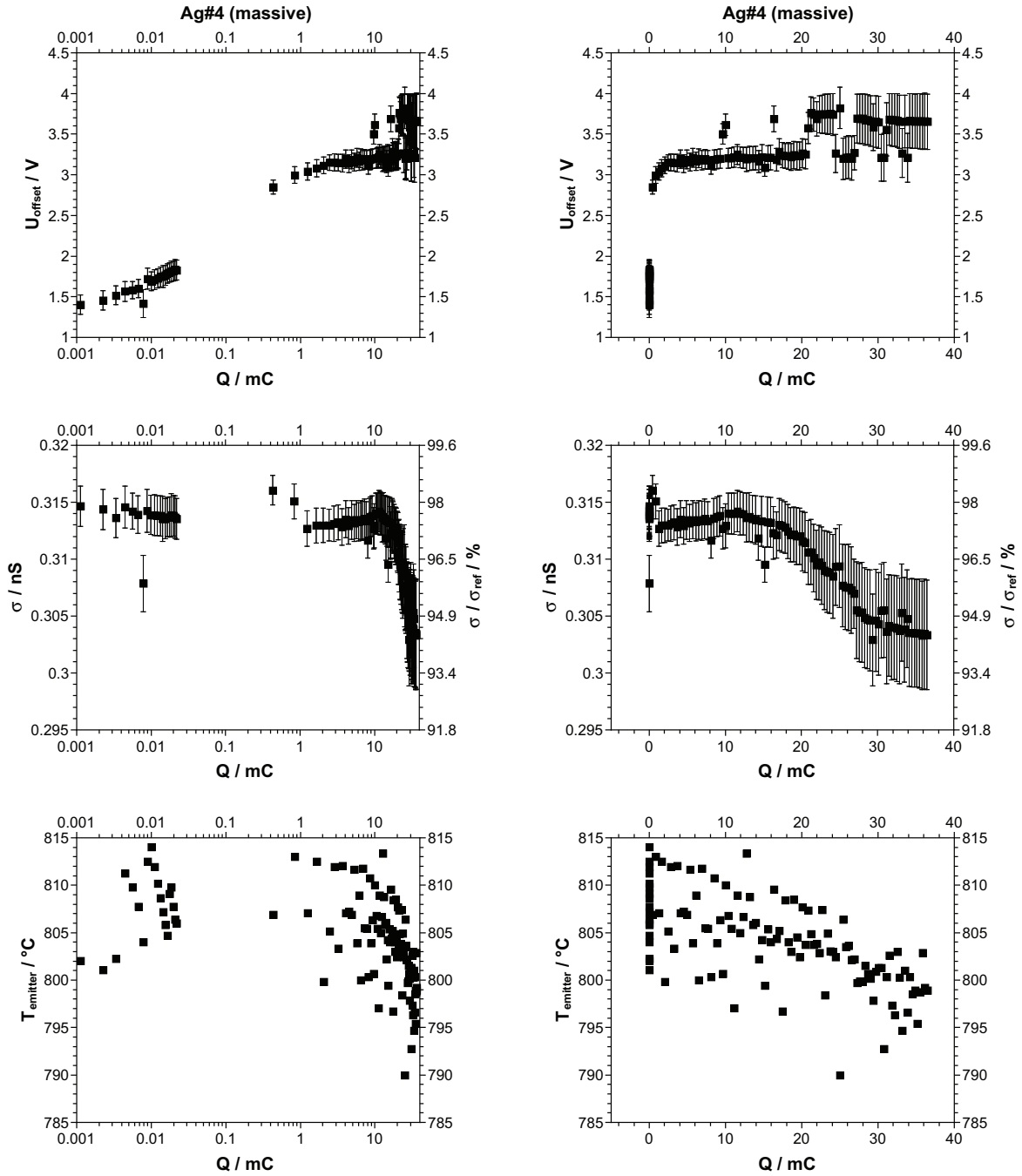


Abbildung A.10.: Zeit- bzw. Ladungsabhängige Spannungsoffsets K @Silberplatte (#4)
- mit linearer und logarithmischer Ladungsachse.

A.3. Literaturdaten der Boratgläser

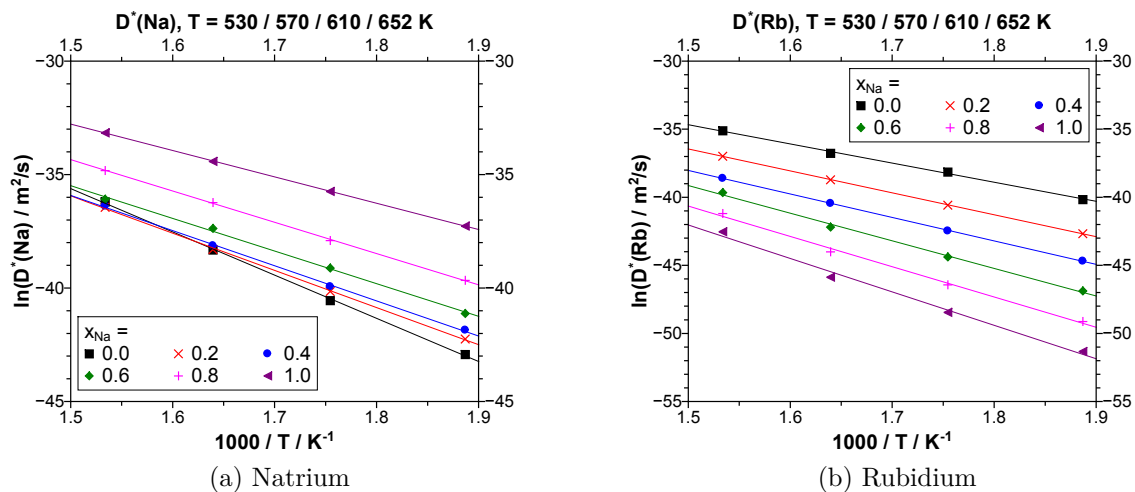


Abbildung A.11.: Arrhenius-Auftragung der Tracer-Diffusionskoeffizienten aus der Literatur (vgl. Abb. 12.1). Daten aus [37,63].

Tabelle A.2.: Regressionsgeraden $\ln(D^*(ion)/m^2s^{-1}) = m \frac{1000}{T} + b$ der Tracer-Diffusionskoeffizienten aus Abb. A.11.

x_{Na}	Rubidium			Natrium		
	m	b	E_{act}/eV	m	b	E_{act}/eV
0	-14.068	-13.573	1.213 ± 0.042	-19.049	-7.0475	1.643 ± 0.030
0.2	-16.114	-12.281	1.390 ± 0.009	-16.395	-11.351	1.414 ± 0.024
0.4	-17.244	-12.167	1.487 ± 0.012	-15.493	-12.679	1.336 ± 0.028
0.6	-20.288	-8.709	1.750 ± 0.071	-14.38	-13.924	1.240 ± 0.041
0.8	-22.243	-7.2877	1.918 ± 0.087	-13.791	-13.657	1.189 ± 0.016
1	-24.555	-5.2064	2.118 ± 0.138	-11.627	-15.336	1.003 ± 0.005

Tabelle A.3.: Regressionsgeraden des Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten. Werte umgerechnet aus [36].

x_{Na}	Lit.: $\sigma T = C \exp(-\frac{E_{act}}{kT})$		$\ln(\sigma T/(KS/cm)) = m \frac{1000}{T} + b$	
	E_{act}/eV	$C/(KS/cm)$	m	b
0	1.062 ± 0.0041	27000 ± 2000	-12.317	10.204
0.2	1.233 ± 0.01	80000 ± 20000	-14.3	11.29
0.4	1.296 ± 0.01	130000 ± 30000	-15.021	11.775
0.6	1.255 ± 0.0083	180000 ± 30000	-14.552	12.101
0.8	1.183 ± 0.0041	240000 ± 30000	-13.711	12.388
1	1.023 ± 0.0041	106000 ± 8000	-11.86	11.571

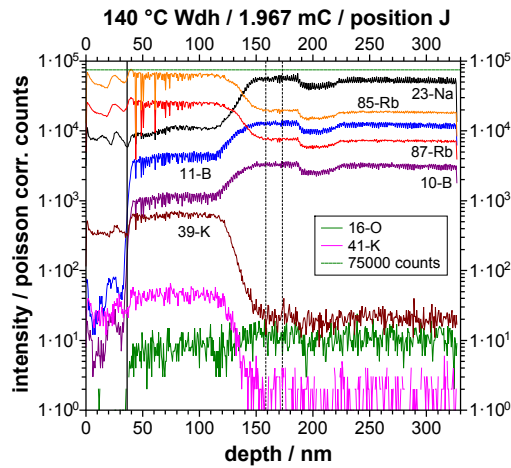
A.4. Elektrodifusionsprofile der Boratgläser

Im Folgenden finden sich sämtliche gemessenen Tiefenprofile der Boratgläser, d.h. bis zu drei Positionen (Pos.) pro Glas. Es werden die ToF-SIMS Rohdaten, die Signalnormierung auf die Alkaliionenkonzentration im Volumen (d.h. $I_{Na}(\text{bulk}) = 0.8$, $I_{Rb}(\text{bulk}) = 0.2$, $I_B(\text{bulk}) = 4$) und die Normierung auf eine konstante Summe an Alkaliionen (d.h. $I_{Rb}(x) + I_{Na}(x) = 1$) im Glas gezeigt. Die Normierung auf eine konstante Summe von eins wurde im Anschluss an die Volumen-Normierung durchgeführt, indem beide Alkaliionensignale durch die Summe beider Signale geteilt wurde. Zum Vergleich ist die Normierung auf die Volumenkonzentration mit 40% Deckkraft eingezeichnet.

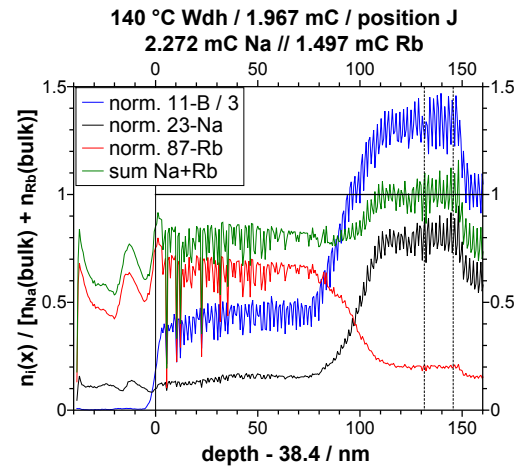
Die Sputterzeit t wurde mit Hilfe der Kratertiefe z_{Krater} nach t_{max} Sekunden in die Tiefe umgerechnet: $z = z_{Krater} \frac{t}{t_{max}}$. Beide Angaben finden sich in der Bildunterschrift. Falls nicht anders angegeben, wurde als Glasanfang $z = 0$ die Position gewählt, bei welcher der anfängliche Anstieg des Borsignals 50% des Plateauwerts beträgt. Die dadurch resultierende Verschiebung ist in der Achsenbeschriftung angegeben. Als Titel des Bildes ist die Messtemperatur, die experimentell eingetragene Ladungsmenge $Q_{BIIT} = \int I(t)dt$ und die aus dem Tiefenprofil berechnete Ladungsmenge Q_{Na} bzw. Q_{Rb} angegeben. Die Ladungsmenge wird aus der effektiven Tiefe d des Profils berechnet, wenn ein Rechteckprofil vorläge ($n_{Na}(\text{bulk}) = 0.8$ bzw. $n_{Rb}(\text{bulk}) = 0.2$):

$$d = n_i(\text{bulk}) \cdot (z_{max} - z_{min}) - \int_{z_{min}}^{z_{max}} x(z)dz$$

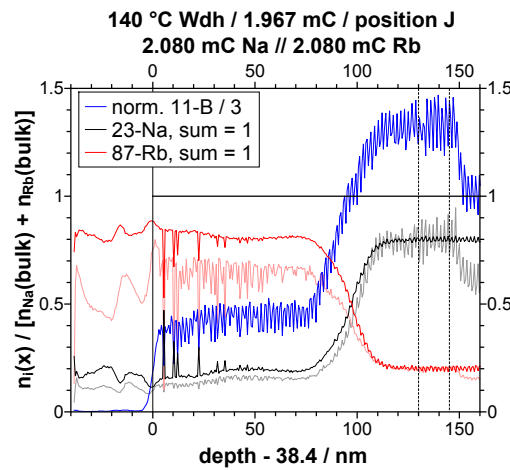
Es wurde entsprechend ein Zylinder mit der (beschossenen) Fläche A ($2.92 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ bei 6.1 mm Maskendurchmesser) und der Höhe d komplett verdrängt. Die Alkaliionendichte ρ_{ion} im Zylinder beträgt im Falle von 16Na04Rb80B ($\rho_{Glas} = 2.289 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [35]) $\rho_{ion} = 7.546 \cdot 10^{27} \frac{\text{Alkaliionen}}{\text{m}^3}$, sodass sich ein Umrechnungsfaktor $C = \rho_{ion}eA = 3.5285 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mC}}{\text{nm}}$ pro nm effektiver Tiefe ergibt. Der Bereich zwischen beiden gestrichelten Linien wurde als Volumensbereich gewählt und als Integrationslinie z_{max} wurde die rechte Linie gewählt. Für die experimentellen Bombardementparameter siehe Tab. 12.3 auf der Seite 253.



(a) 140 °C Wdh. Pos. J: Rohdaten

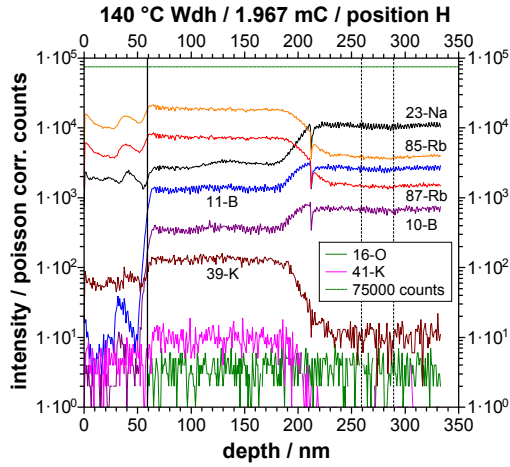


(b) 140 °C Wdh. Pos. J: Normierung auf Volumen

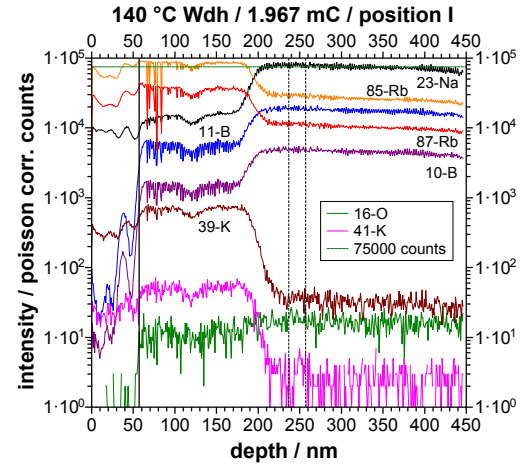


(c) 140 °C Wdh. Pos. J: Normierung auf Summe

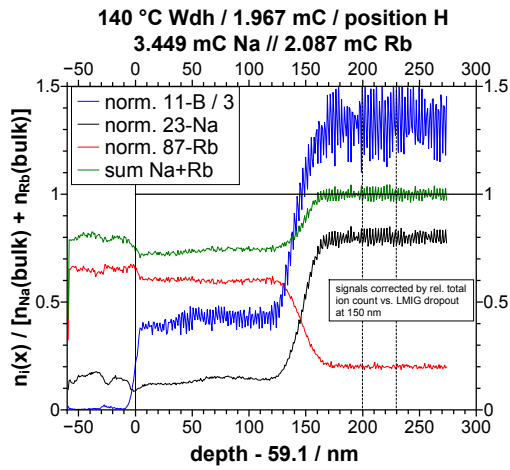
Abbildung A.12.: Elektrodifusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 140 °C Wdh. (538 s $\hat{=}$ 327.98 nm).



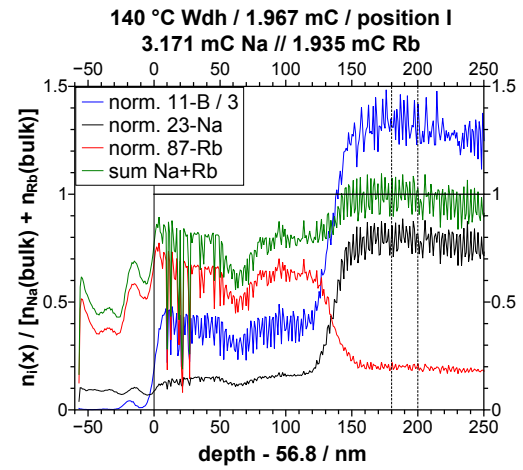
(a) 140 °C Wdh. Pos. H: Rohdaten



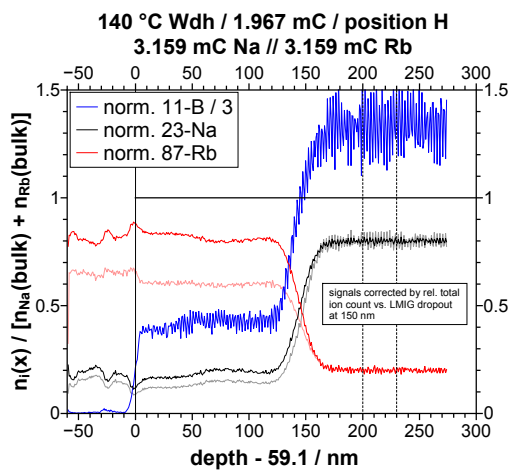
(b) 140 °C Wdh. Pos. I: Rohdaten



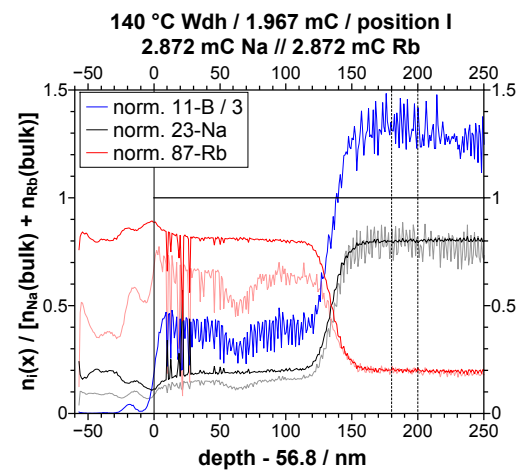
(c) 140 °C Wdh. Pos. H: Normierung auf Volumen



(d) 140 °C Wdh. Pos. I: Norm. auf Volumen

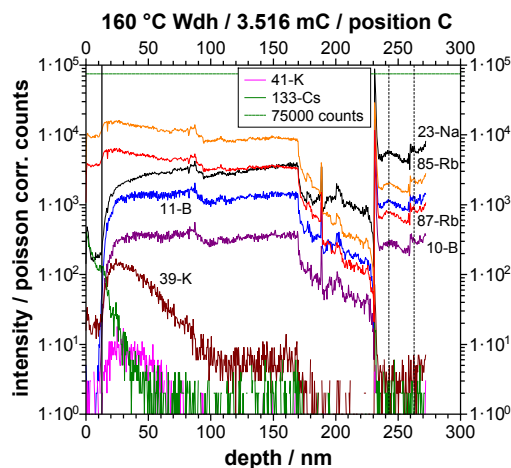


(e) 140 °C Wdh. Pos. H: Normierung auf Summe

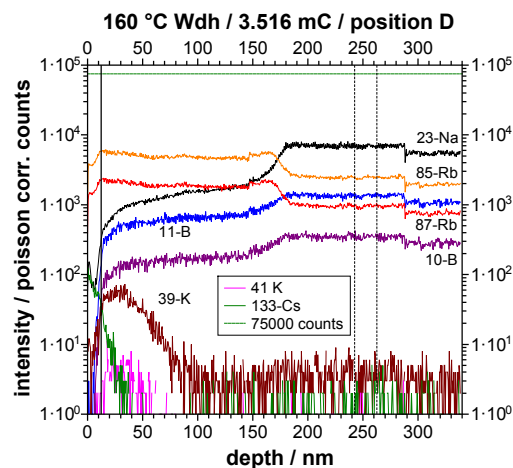


(f) 140 °C Wdh. Pos. I: Normierung auf Summe

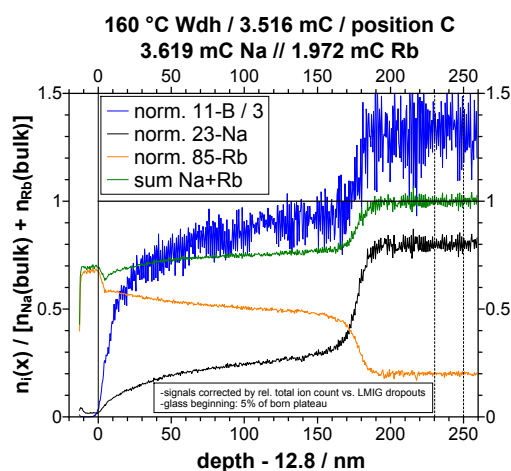
Abbildung A.13.: Elektrodifusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 140 °C Wdh. Pos. H (400 s $\hat{=}$ 332.98 nm) und Pos. I (500 s $\hat{=}$ 446 nm).



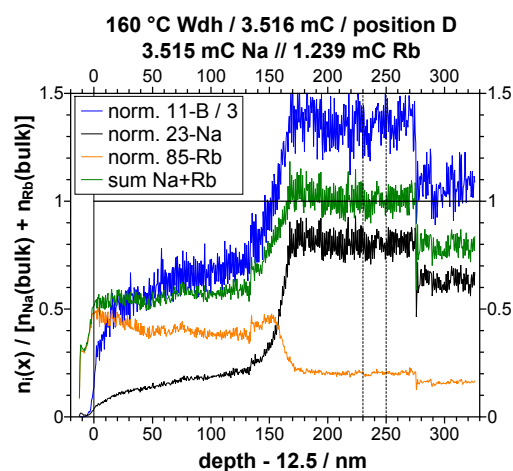
(a) 160 °C Wdh. Pos. C: Rohdaten



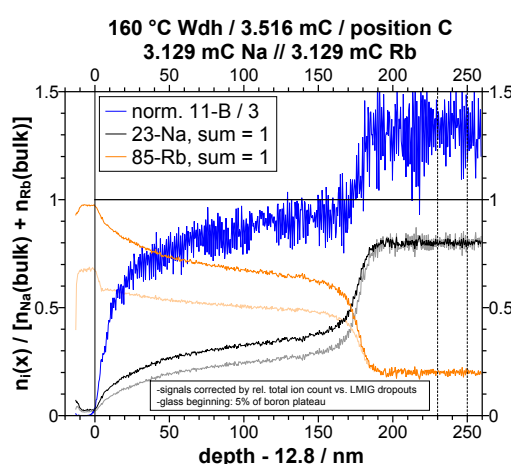
(b) 160 °C Wdh. Pos. D: Rohdaten



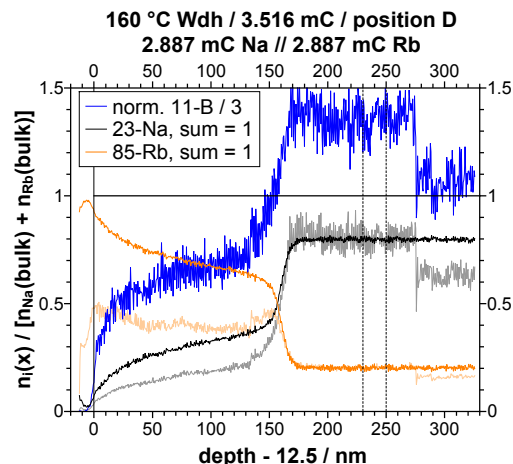
(c) 160 °C Wdh. Pos. C: Normierung auf Volumen



(d) 160 °C Wdh. Pos. D: Normierung auf Volumen

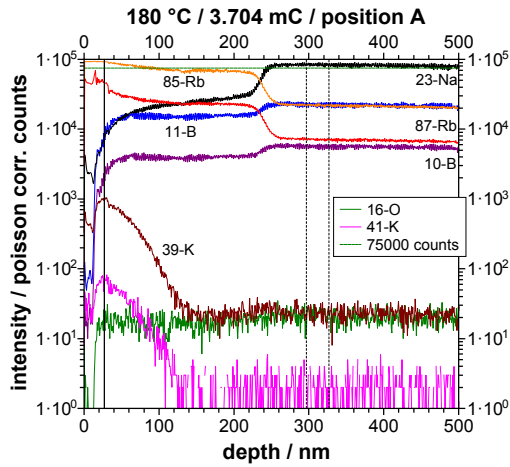


(e) 160 °C Wdh. Pos. C: Normierung auf Summe

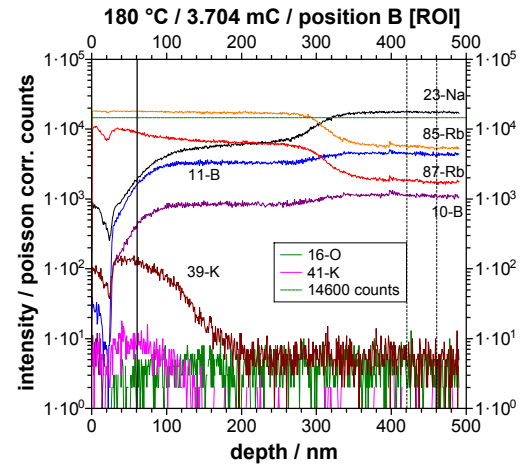


(f) 160 °C Wdh. Pos. D: Normierung auf Summe

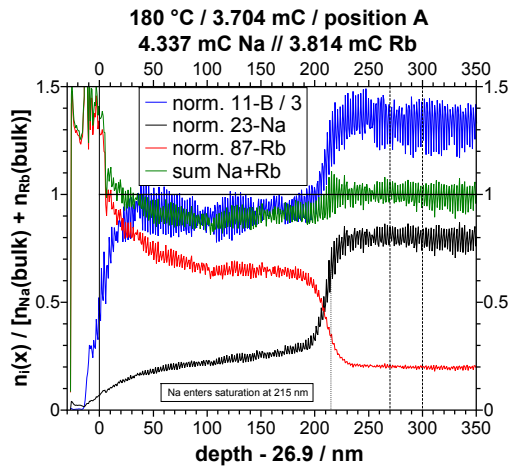
Abbildung A.14.: Elektrodifusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 160 °C Wdh. Pos. C (599 s $\hat{=}$ 272.04 nm) und Pos. D (650 s $\hat{=}$ 338.26 nm).



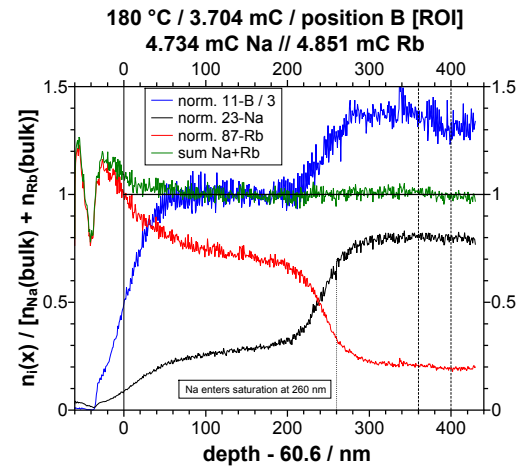
(a) 180 °C Pos. A: Rohdaten



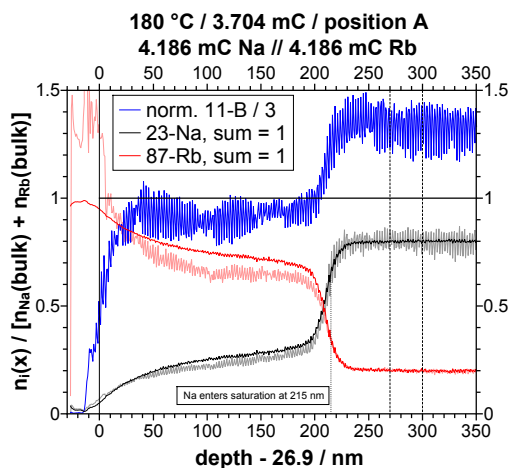
(b) 180 °C Pos. B: Rohdaten



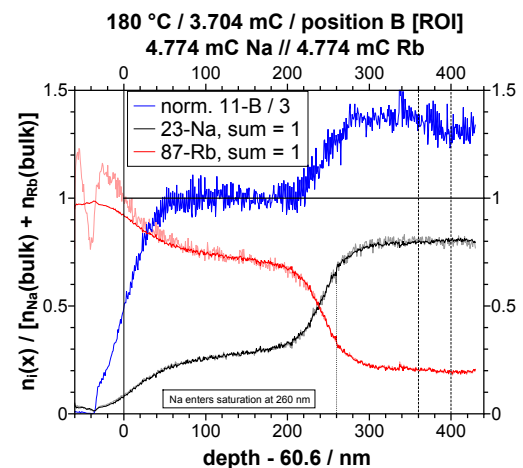
(c) 180 °C Pos. A: Normierung auf Volumen



(d) 180 °C Pos. B: Normierung auf Volumen

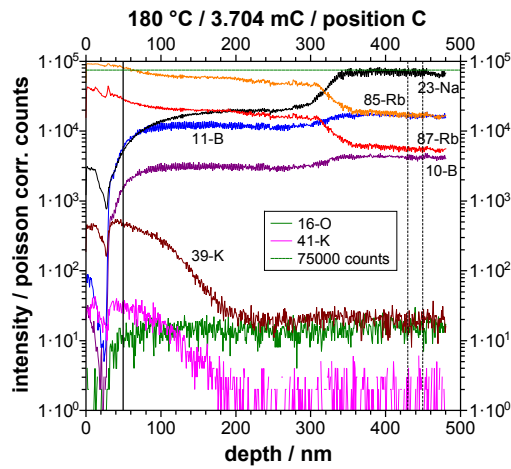


(e) 180 °C Pos. A: Normierung auf Summe

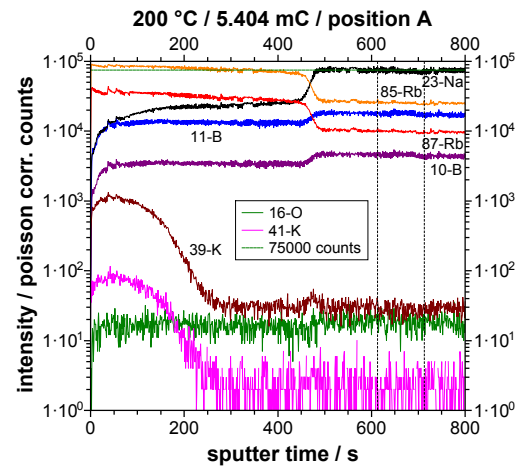


(f) 180 °C Pos. B: Normierung auf Summe

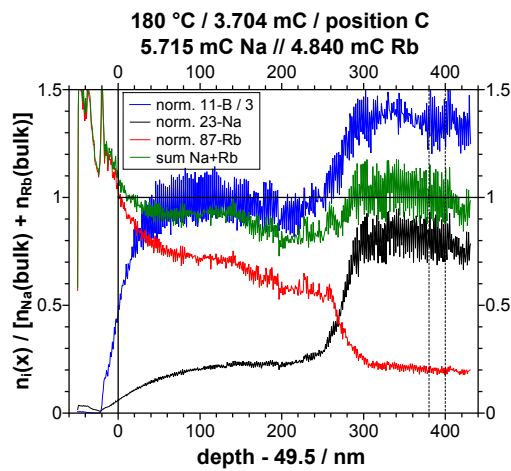
Abbildung A.15.: Elektrodiffusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 180 °C Pos. A (1000 s $\hat{=}$ 797.74 nm) und Pos. B (599 s $\hat{=}$ 490.22 nm).



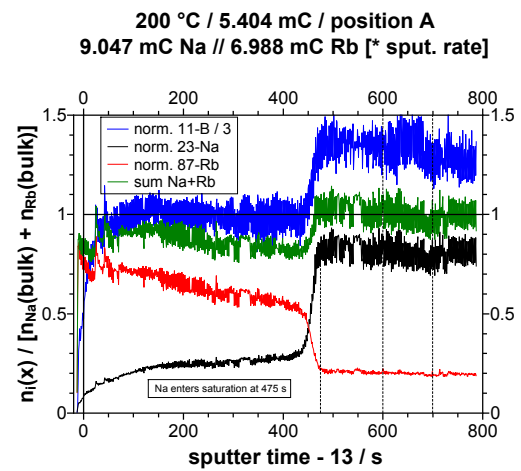
(a) 180 °C Pos. C: Rohdaten



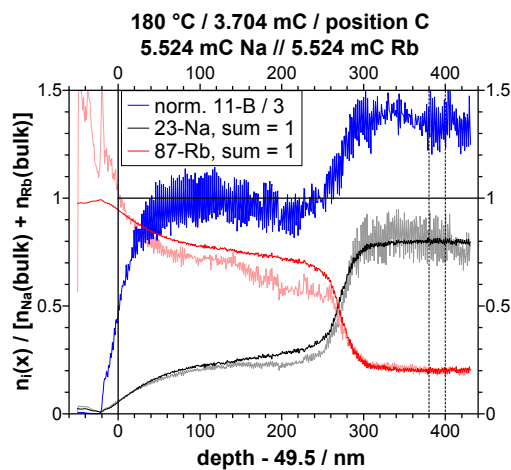
(b) 200 °C Pos. A: Rohdaten



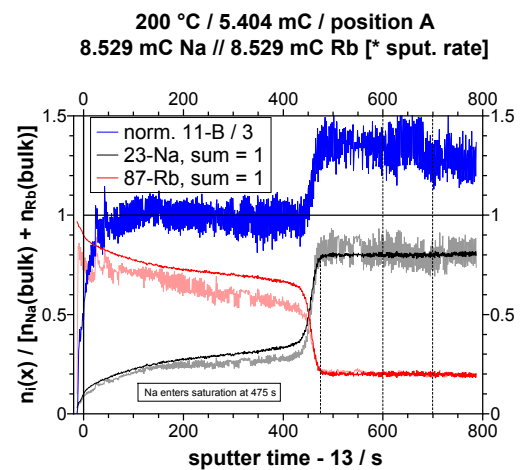
(c) 180 °C Pos. C: Normierung auf Volumen



(d) 200 °C Pos. A: Normierung auf Volumen

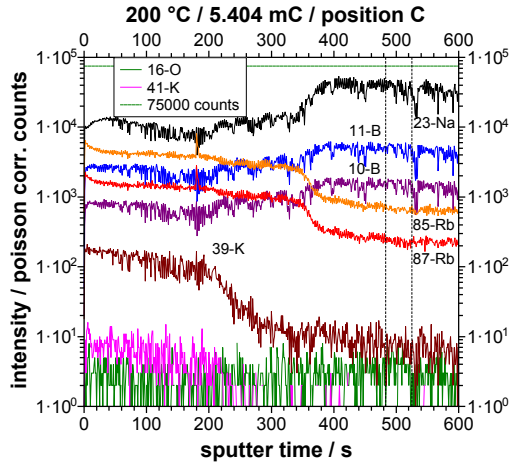


(e) 180 °C Pos. C: Normierung auf Summe

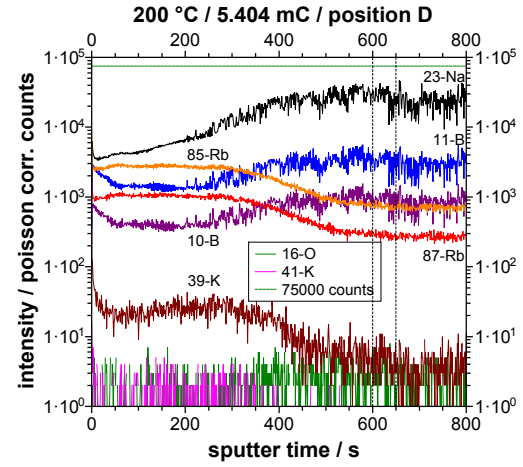


(f) 200 °C Pos. A: Normierung auf Summe

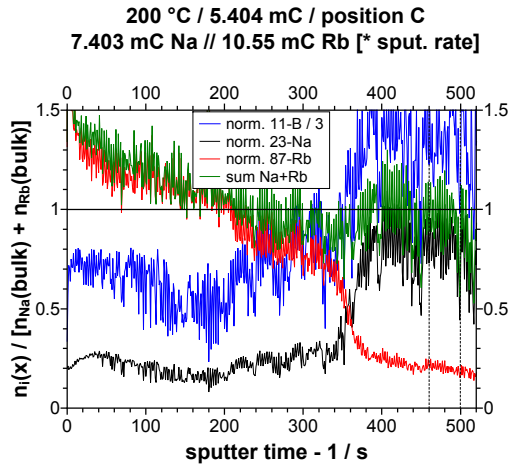
Abbildung A.16.: Elektrodiffusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 180 °C Pos. C (599 s $\hat{=}$ 480.3 nm) und 200 °C Pos A (Tiefe aus $Q_{BIIT} = Q_{Na}$).



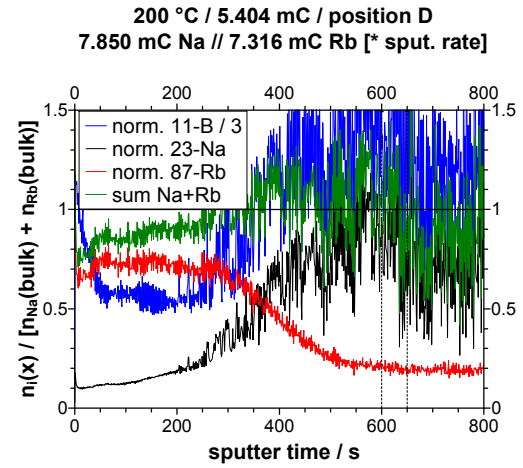
(a) 200 °C Pos. C: Rohdaten



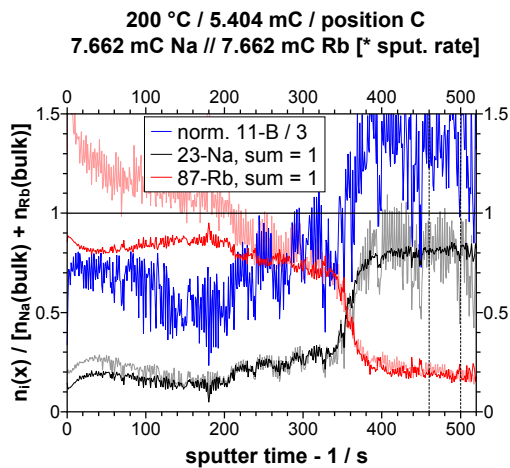
(b) 200 °C Pos. D: Rohdaten



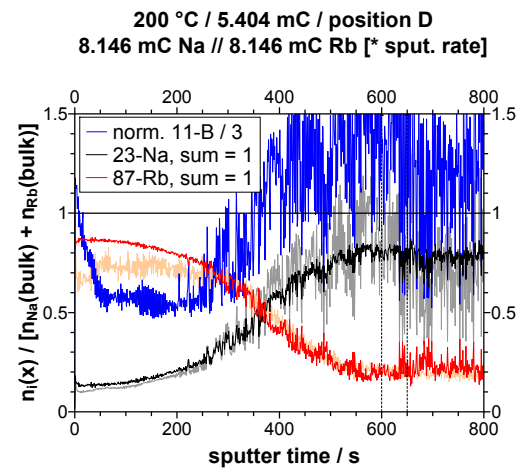
(c) 200 °C Pos. C: Normierung auf Volumen



(d) 200 °C Pos. D: Normierung auf Volumen



(e) 200 °C Pos. C: Normierung auf Summe



(f) 200 °C Pos. D: Normierung auf Summe

Abbildung A.17.: Elektrodiffusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 200 °C Pos C und D (jeweils Tiefe aus $Q_{BIIT} = Q_{Na}$).

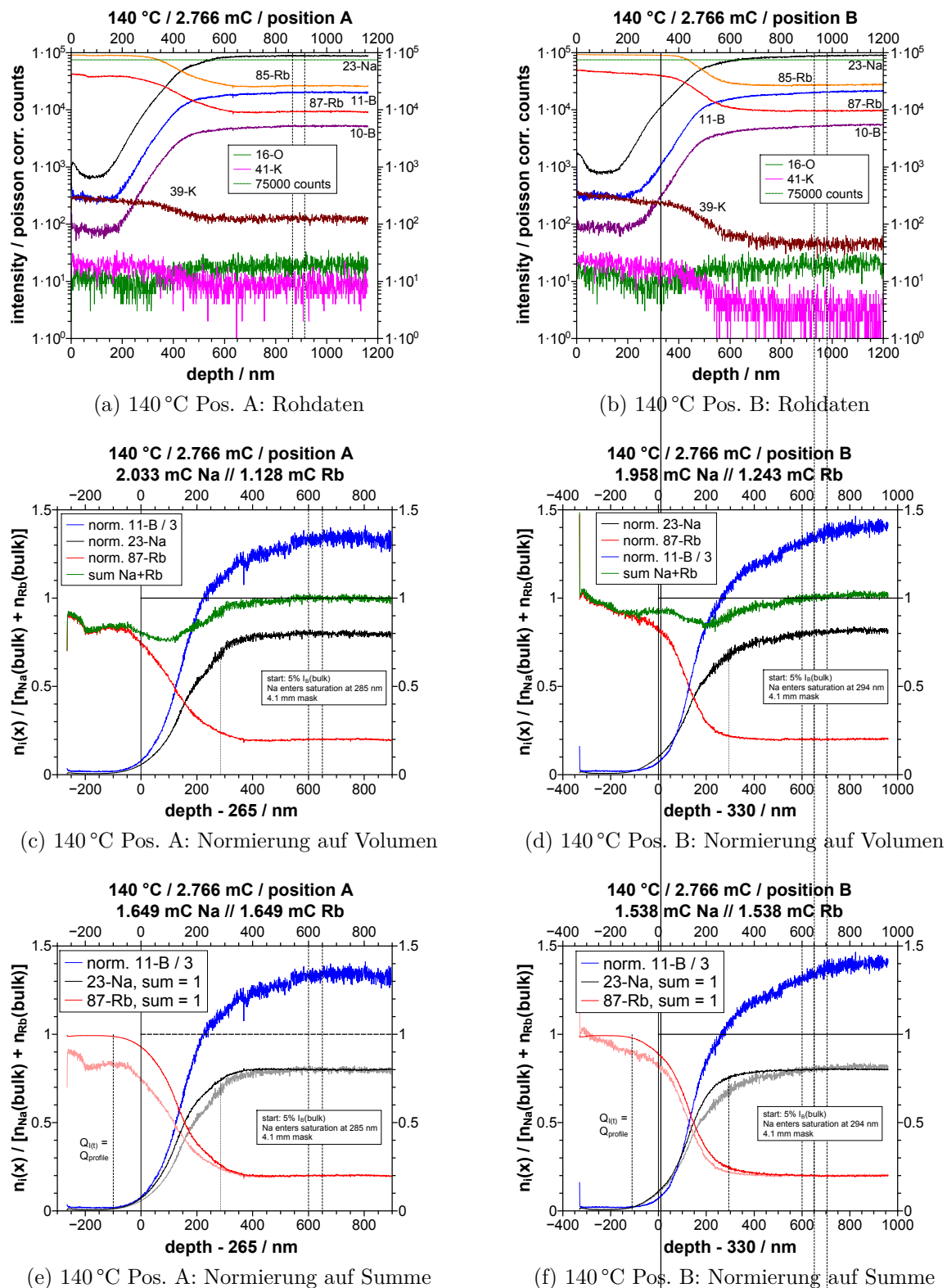
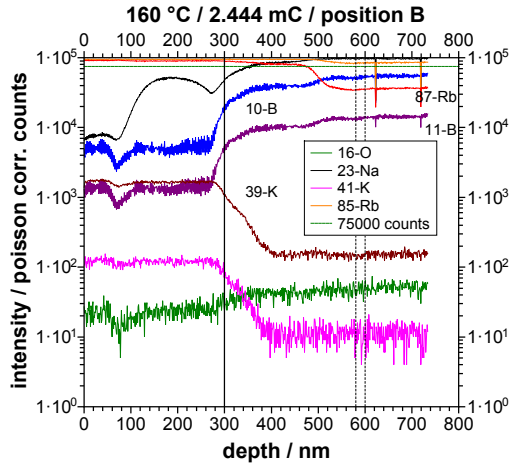
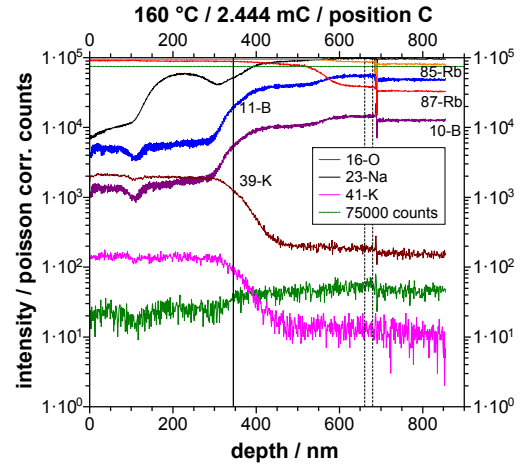


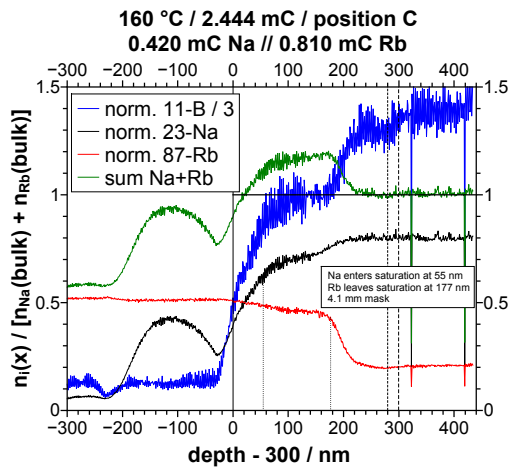
Abbildung A.18.: Elektrodiffusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 140 °C Pos. A (1099 s $\hat{=}$ 1162 nm) und Pos B (1099 s $\hat{=}$ 1290 nm).



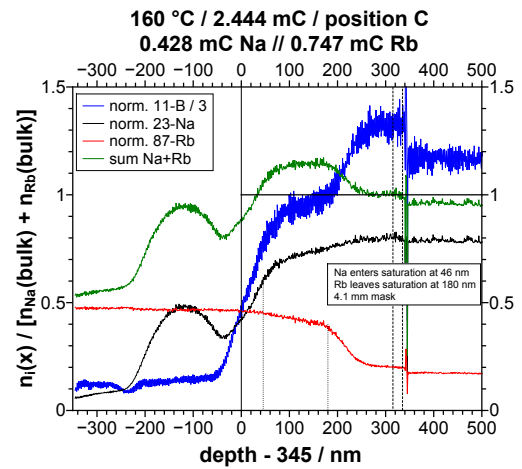
(a) 160 °C Pos. B: Rohdaten



(b) 160 °C Pos. C: Rohdaten

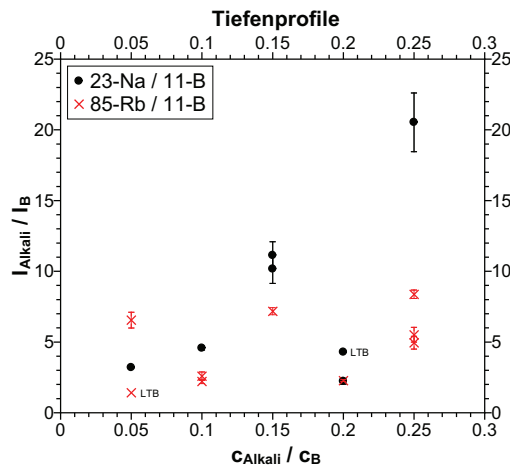


(c) 160 °C Pos. B: Normierung auf Volumen

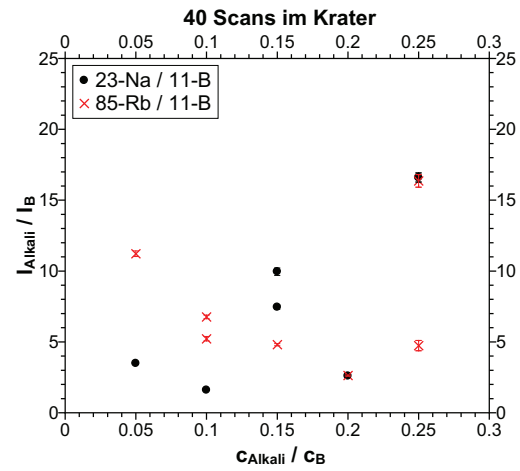


(d) 160 °C Pos. C: Normierung auf Volumen

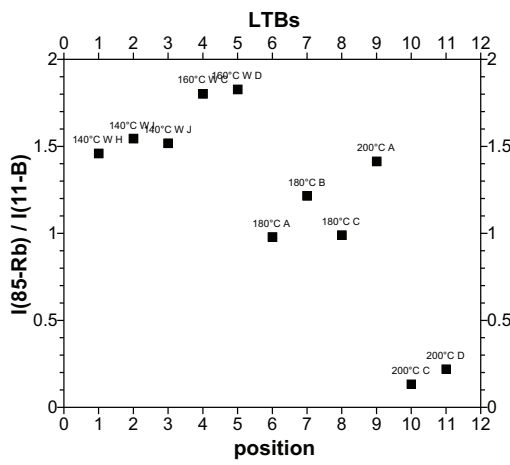
Abbildung A.19.: Elektrodifusionsprofile von Rb@16Na04Rb80B bei 160 °C Pos. B (700 s $\hat{=}$ 733.86 nm) und Pos C (800 s $\hat{=}$ 854.8 nm).



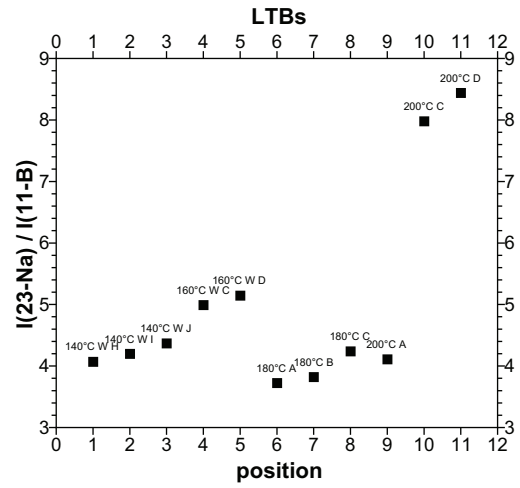
(a) $I(\text{Alkali}) / I(11\text{-B})$ für Blindproben und LTBs



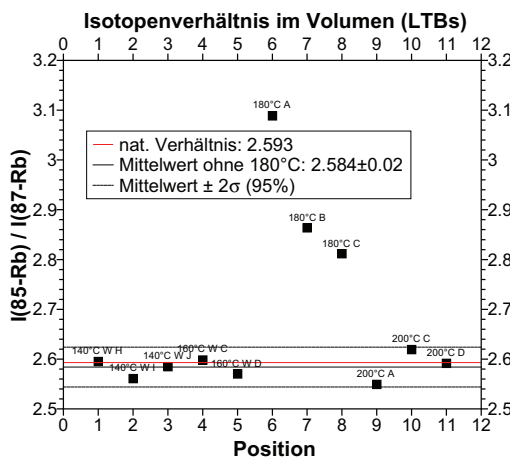
(b) $I(\text{Alkali}) / I(11\text{-B})$ für Blindproben



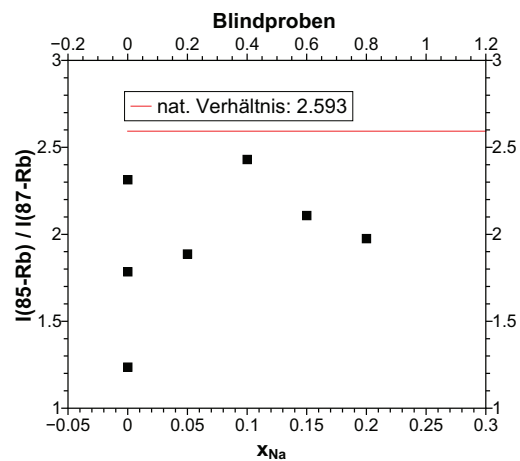
(c) $I(85\text{-Rb}) / I(11\text{-B})$



(d) $I(23\text{-Na}) / I(11\text{-B})$



(e) $I(85\text{-Rb}) / I(87\text{-Rb})$ für LTBs



(f) $I(85\text{-Rb}) / I(87\text{-Rb})$ für Blindproben

Abbildung A.20.: Signalverhältnisse im Volumen der Massivboratgläser, vgl. Abschnitt 12.5.2.

A.5. NPP-Simulationsparameter

A.5.1. Allgemeine Simulationsparameter der Tiefenprofile

Tabelle A.4.: Verwendetes Standard-Ortsgitter für die NPP-Simulationen. Falls nicht anders angegeben, bestand das Gitter wie unten angegeben aus $n_{z,i}$ Punkten mit der Breite Δz_i , sodass gilt $\sum n_{z,i} \cdot \Delta z_i = 1 \hat{=} d_{glass}$. Die Breite ist somit als Anteil der Glasdicke d_{glass} angegeben.

$n_{z,i}$	200	10	10	10	10	8
Δz_i	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$

Tabelle A.5.: Verwendete zweiteilige Zeitgitter für die Calciumphosphatgläser in Kap. 11. Es wurden n_t Zeitschritte mit d_t Sekunden Breite berechnet, sodass das Produkt $\sum n_t d_t$ der Bombardementdauer entspricht. Es wurde zunächst ein feines Zeitgitter verwendet, um viele Rechenschritte in einem kurzen simulierten Zeitraum unterzubringen. Nachdem die Potentiale im Glas konvergiert sind, kann auf ein gröberes Gitter gewechselt werden, um Rechenzeit zu sparen.

	$n_t(1)$	$d_t(1) / s$	$n_t(2)$	$d_t(2) / s$
Rb@Ca30-K	20 000 000	$1 \cdot 10^{-3}$	16 177 600	$2.5 \cdot 10^{-2}$
Ca30-Rb	30 000 000	$1 \cdot 10^{-3}$	59 480 000	$3.0 \cdot 10^{-2}$

Tabelle A.6.: Verwendete Arbeits-Zeitgitter für die Boratgläser in Kap. 12. Es wurden n_t Zeitschritte mit d_t Sekunden Breite berechnet, sodass das Produkt $n_t d_t$ der Bombardementdauer entspricht. Eine typische Rechenzeit für das verwendete Zeitgitter ist angegeben. Für die in Kapitel 12.6 gezeigten Abbildungen wurde die Zahl der Zeitschritte n_t auf ca. $60 \cdot 10^6$ erhöht.

	140 °C Wdh.	160 °C Wdh.	180 °C	200 °C
n_t	5 388 360	8 345 500	5 529 609	10 818 000
d_t / s	$3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Rechenzeit / min	26	26	24	35
n_t	59870667	59610714	59779557	60 100 000
d_t / s	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$

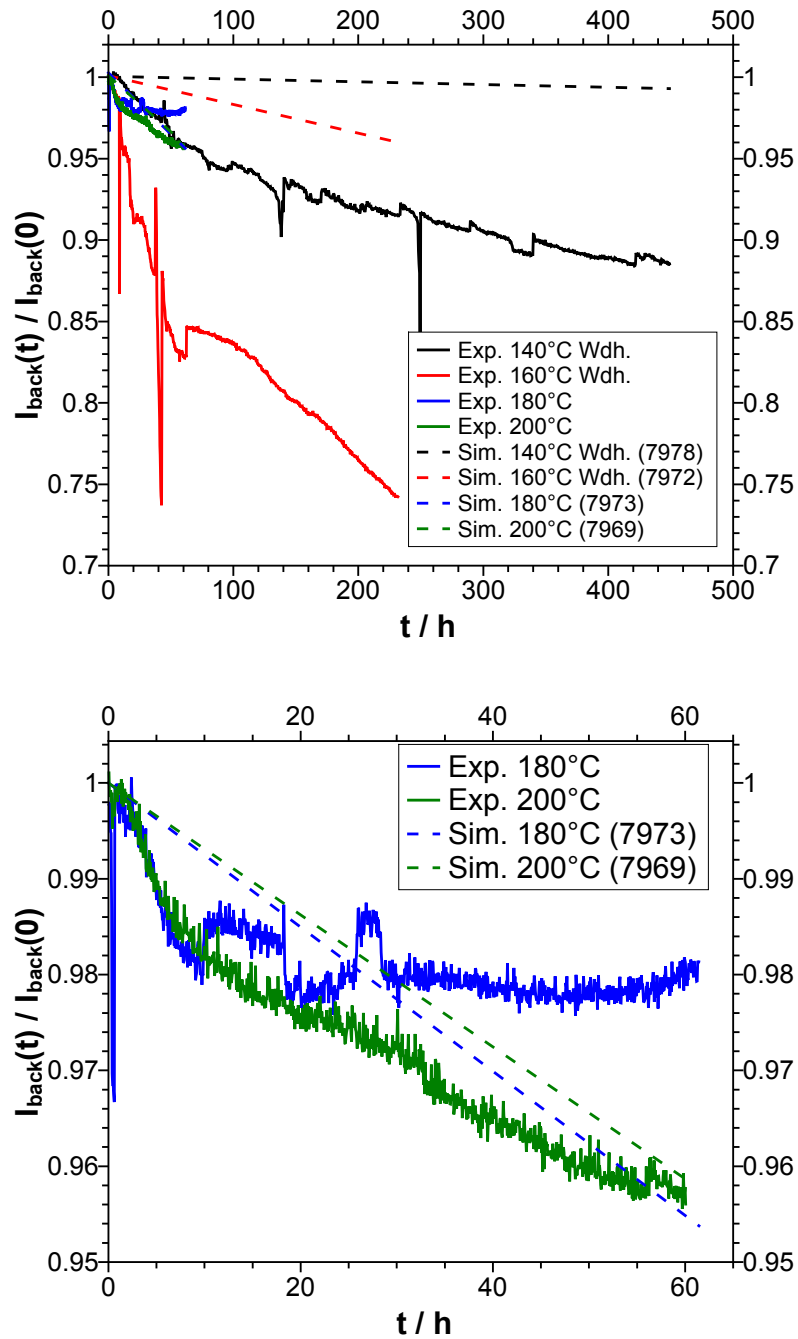


Abbildung A.21.: Vergleich der experimentellen und simulierten Strom-Zeit-Kurven bei den Boratglas-Langzeitbombardements. Es wurden die Simulationen mit bester Übereinstimmung gewählt (Abschnitt 12.6.5).

A.5.2. NPP-Analyse: Konstantes Verhältnis $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$ (Rotation)

In den folgenden beiden Tabellen finden sich die Simulationsparameter für Abschnitt 13.1.1 auf der Seite 289. Es handelt sich dabei um die Analyse, inwieweit in konstantes Verhältnis $D_{\text{Rb}} / D_{\text{Na}}$ sich auf die berechneten Profile auswirkt. Eine graphische Darstellung der Diffusionskoeffizienten ist in Abb. 13.1 auf der Seite 290.

Tabelle A.7.: Verwendete Setup-Parameter (input.dat) für die Simulationen zur NPP-Methode (Grundlage: Parameter für 160 °C Wdh.). Das Ortsgitter ist in Tab. A.4 angegeben. Als Zeitgitter wurden 60 Mio Schritte mit $1.391 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ Abstand gewählt und das Potential pro Zeitpunkt maximal 10 mal iterativ berechnet, bevor die Zeit um einen Schritt erhöht wurde.

I_{blind}/nA	$U_{\text{rep}} / \text{V}$	T/K	d_{glass}/mm	r_{beam}/mm
21.93	50	433	0.303	3.05

Tabelle A.8.: Simulationsparameter mit konstantem Verhältnis $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Na}})/D_{\text{Na}}(x_{\text{Na}})$ und $a_{\text{Na}} + a_{\text{Rb}} = 10.8$. Als Stützpunkt der Funktionen dient der Schnittpunkt $x_{\text{Na}} = 0.462 = b_{\text{Na}}$ (bzw. $b_{\text{Rb}} = 1 - 0.462$). Als Basis dienten falls nicht anders angegeben die Simulationsparameter für 160 °C Wdh. (vgl. Tab. A.7). $D_{\text{Rb},\text{min}} = D_{\text{Na},\text{min}} = 0$. Diffusionskoeffizienten D_i in m^2/s .

Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},\text{prop}}$	b_{Rb}	a_{Rb}	$D_{\text{Na},\text{prop}}$	b_{Na}	a_{Na}	$D_{\text{Na}}(80\%)$	$D_{\text{Rb}}(20\%)$
7443	2.52E-22	0.538	-3.2	2.52E-22	4.62E-01	14	2.86E-20	7.43E-22
7444	3.54E-22	0.538	-2.2	3.54E-22	4.62E-01	13	2.87E-20	7.45E-22
7445	4.98E-22	0.538	-1.2	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	7.47E-22
7446	6.95E-22	0.538	-0.2	6.95E-22	4.62E-01	11	2.86E-20	7.44E-22
7447	9.74E-22	0.538	0.8	9.74E-22	4.62E-01	10	2.86E-20	7.43E-22
7448	1.37E-21	0.538	1.8	1.37E-21	4.62E-01	9	2.87E-20	7.46E-22
7449	1.91E-21	0.538	2.8	1.91E-21	4.62E-01	8	2.85E-20	7.41E-22
7450	2.68E-21	0.538	3.8	2.68E-21	4.62E-01	7	2.86E-20	7.42E-22

A.5.3. NPP-Analyse: Parallelverschiebung von D_{Rb} / D_{Na}

Tabelle A.9.: Simulationsparameter für die Parallelverschiebung des Verhältnis $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Na}})/D_{\text{Na}}(x_{\text{Na}})$, um eine Rotation auszugleichen. Hierzu wurde $D_{\text{Rb},prop}$ variiert. Als Basis dienten falls nicht anders angegeben die Simulationsparameter für 160 °C Wdh. (vgl. Tab. A.7). Diffusionskoeffizienten D_i in m^2/s .

Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},prop}$	b_{Rb}	a_{Rb}	$D_{\text{Na},prop}$	b_{Na}	a_{Na}	$D_{\text{Na}}(80\%)$	$D_{\text{Rb}}(20\%)$
7474	1.41E-20	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	6.74E-22
7475	1.28E-20	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	6.12E-22
7476	1.16E-20	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	5.55E-22
7477	1.06E-20	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	5.07E-22
7478	9.62E-21	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	4.60E-22
7479	8.75E-21	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	4.19E-22
7480	7.95E-21	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	3.80E-22
7481	7.23E-21	1	3.8	1.06E-22	0.00E+00	7	2.87E-20	3.46E-22

Tabelle A.10.: Simulationsparameter für die Parallelverschiebung des Verhältnis $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Na}})/D_{\text{Na}}(x_{\text{Na}})$ aus Tab. A.8. Hierzu wurde $D_{\text{Rb},prop}$ variiert. Als Basis dienten falls nicht anders angegeben die Simulationsparameter für 160 °C Wdh. (vgl. Tab. A.7). Diffusionskoeffizienten D_i in m^2/s .

Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},prop}$	b_{Rb}	a_{Rb}	$D_{\text{Na},prop}$	b_{Na}	a_{Na}	$D_{\text{Na}}(80\%)$	$D_{\text{Rb}}(20\%)$
7467	3.61E-21	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	3.61E-21
7468	1.81E-21	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	1.81E-21
7469	9.03E-22	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	9.03E-22
7470	4.51E-22	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	4.51E-22
7471	2.26E-22	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	2.26E-22
7472	1.13E-22	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	1.13E-22
7473	5.64E-23	-	0	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	5.64E-23

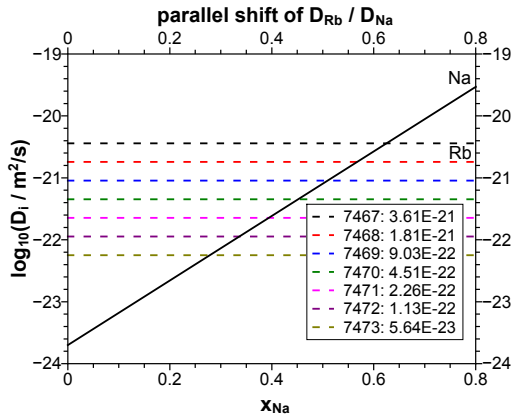
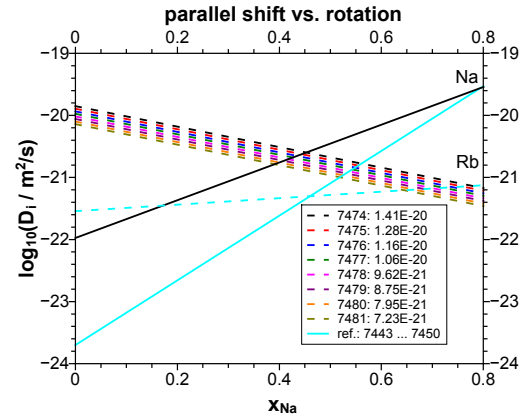
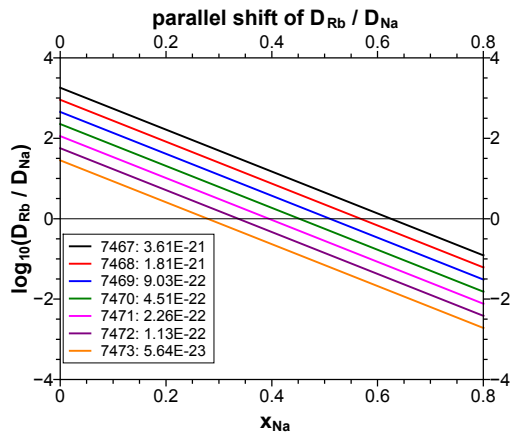
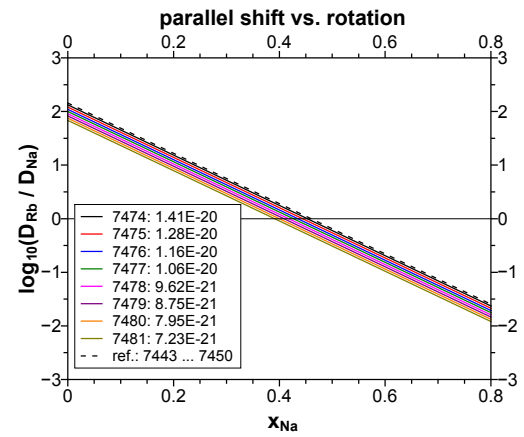

(a) Änderung von D_{Rb} .

(b) Rotation über D_{Rb} ausgleichen.

(c) Änderung von D_{Rb} .

(d) Rotation über D_{Rb} ausgleichen.

Abbildung A.22.: Diffusionskoeffizienten für die Analyse, was passiert, wenn das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten parallelverschoben wird, indem D_{Rb} geändert wird (Abschnitt 13.1.2 auf der Seite 295). Rechts sind die Parameter für den Versuch, die durchgeführte Rotation durch eine Verschiebung auszugleichen. .

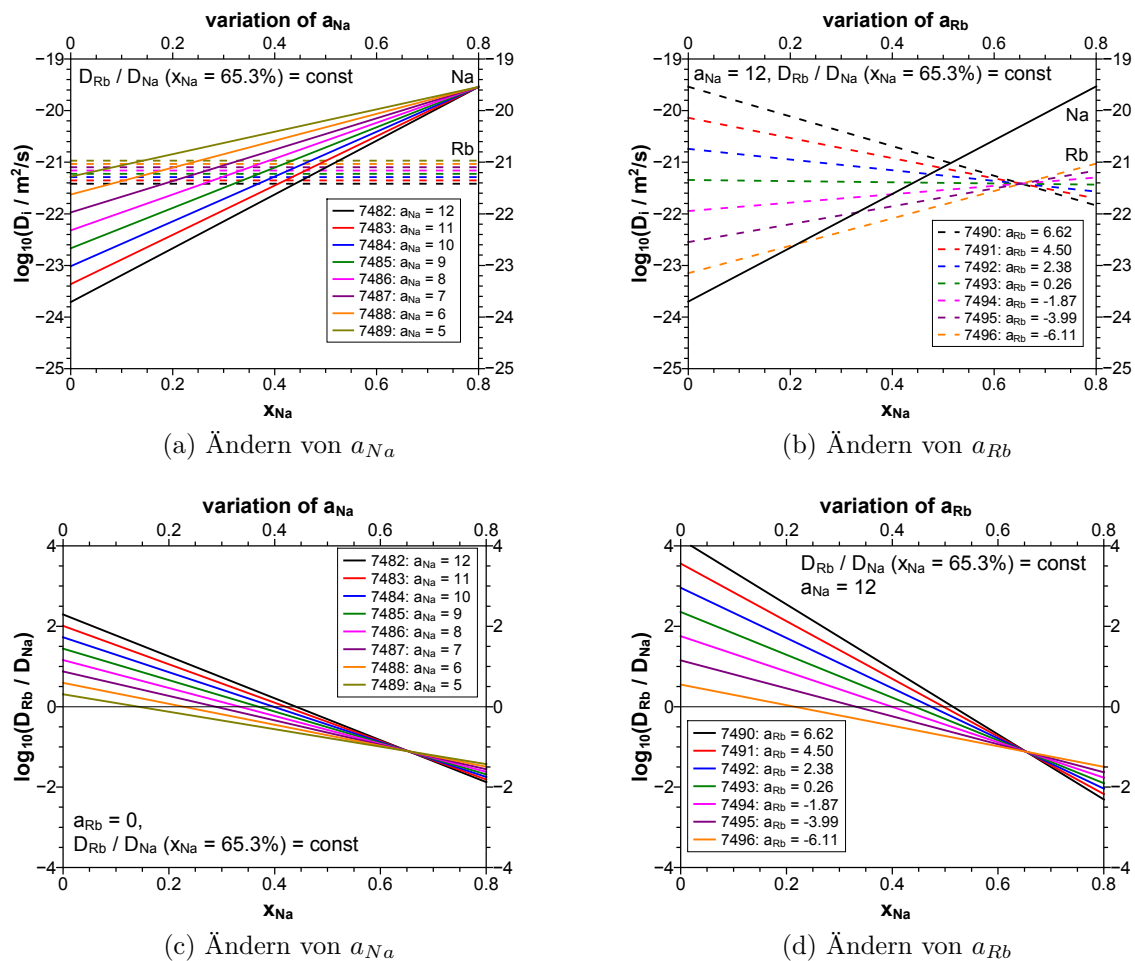


Abbildung A.23.: Diffusionskoeffizienten für den Einfluss einer veränderten Konzentrationsabhängigkeit (siehe Abschnitt 13.1.3 auf der Seite 297). .

Tabelle A.11.: Simulationsparameter für die Variation von a_{Na} . Das Verhältnis $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Na}})/D_{\text{Na}}(x_{\text{Na}})$ bei $x_{\text{Na}} = 0.653$ wurde hierbei konstant gehalten. Als Basis dienten falls nicht anders angegeben die Simulationsparameter für 160 °C Wdh. (vgl. Tab. A.7). Diffusionskoeffizienten D_i in m^2/s .

Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},prop}$	b_{Rb}	a_{Rb}	$D_{\text{Na},prop}$	b_{Na}	a_{Na}	$D_{\text{Na}}(80\%)$	$D_{\text{Rb}}(20\%)$
7482	3.83E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	12	2.88E-20	3.83E-22
7483	4.44E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	11	2.88E-20	4.44E-22
7484	5.14E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	10	2.88E-20	5.14E-22
7485	5.96E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	9	2.88E-20	5.96E-22
7486	6.90E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	8	2.88E-20	6.90E-22
7487	7.99E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	7	2.88E-20	7.99E-22
7488	9.26E-22	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	6	2.88E-20	9.26E-22
7489	1.07E-21	0.347	0	2.8756E-20	8.00E-01	5	2.88E-20	1.07E-21

A.5.4. NPP-Analyse: Konzentrationsabhängigkeit a_{Rb} bzw. a_{Na}

Tabelle A.12.: Simulationsparameter für die Variation von a_{Rb} . Das Verhältnis $D_{\text{Rb}}(x_{\text{Na}})/D_{\text{Na}}(x_{\text{Na}})$ bei $x_{\text{Na}} = 0.653$ wurde hierbei konstant gehalten. Als Basis dienten falls nicht anders angegeben die Simulationsparameter für 160 °C Wdh. (vgl. Tab. A.7). Diffusionskoeffizienten D_i in m^2/s .

Sim.-Nr.	$D_{\text{Rb},prop}$	b_{Rb}	a_{Rb}	$D_{\text{Na},prop}$	b_{Na}	a_{Na}	$D_{\text{Na}}(80\%)$	$D_{\text{Rb}}(20\%)$
7490	2.90E-20	1	6.62	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	1.45E-22
7491	7.25E-21	1	4.5	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	1.98E-22
7492	1.81E-21	1	2.38	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	2.70E-22
7493	4.53E-22	1	0.26	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	3.68E-22
7494	1.13E-22	1	-1.87	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	5.06E-22
7495	2.83E-23	1	-3.99	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	6.89E-22
7496	7.08E-24	1	-6.11	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	9.39E-22
7497	1.77E-24	1	-8.23	4.98E-22	4.62E-01	12	2.88E-20	1.28E-21

A.6. Wissenschaftlicher Werdegang

David Thomas Stefan Budina

geboren am 08.09.1986 in Neustadt am Rübenberge

Ausbildung

02.2012 - 04.2018 **Promotion (Fast-Track)**

Philipps-Universität, Marburg

Arbeitsgruppe Weitzel

Thema: „Über die Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT) und ihre Anwendung auf alkaliionenleitende Borat- und Calciumphosphatgläser“

10.2010 - 02.2012 **Master of Science - Chemie**

Philipps-Universität, Marburg

Abschlussarbeit: Entfiel wegen Übergang in das Fast-Track-Promotionsprogramm (10% Beste des Jahrgangs nach 8 Semestern)

10.2007 - 09.2010 **Bachelor of Science - Chemie**

Philipps-Universität, Marburg

Abschlussarbeit: „Dynamische und Elektrophoretische Lichtstreuung an Siliziumdioxid-Nanopartikeln in einer ethanolischen Lösung einer ionischen Flüssigkeit“ (Arbeitsgruppe Roling)

06.2006

Allgemeine Hochschulreife

Hölty-Gymnasium, Wunstorf

Veröffentlichungen

- **D. Budina**, J. Zakel, J. Martin, P.V. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „Bombardment induced transport of Rb^+ through a K^+ conducting glass versus K^+ transport through a Rb^+ conducting glass, *Z. Physik. Chem.*, **2014**, 228, 609-621. (DOI: 10.1515/zpch-2014-0459)
- J. Martin, **D. Budina**, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel: „Ionic conductivities of calcium-phosphate glasses“, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Bologna, **2013**, 1095-1098. (ISBN: 978-1-4673-4459-3)

Tagungsbeiträge

- Vortrag: „Bombardment induced ion transport (BIIT) of Rb^+ through a K^+ containing glass versus K^+ through a Rb^+ containing glass“, Bunsentagung in Karlsruhe, 11.05.2013

David Budina
Moischer Str. 40
35043 Marburg

Erklärung:

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass meine vorgelegte Dissertation

**„Über die Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports
(BIIT) und ihre Anwendung auf alkaliionenleitende Borat- und
Calciumphosphatgläser“**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

David Thomas Stefan Budina
Marburg, 11.04.2018